

# Etude de comportement des déchets mercuriels en scénario de stockage de classe 1



**ÉTUDE DE COMPORTEMENT DES DECHETS MERCURIELS  
EN SCENARIO DE STOCKAGE DE CLASSE 1**

**RAPPORT FINAL**

juillet 2008

**E. VERNUS, J. MÉHU - POLDEN / INSAVALOR**

**R. POISSON - AETV BALARD**



Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

**Avertissement :**

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :  
**RECORD**, Etude de comportement des déchets mercuriels en scénario de stockage de classe 1, 2008, 208 p, n°06-0136/1A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)  
[www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)

© RECORD, 2008

## **RESUME**

Cette étude consiste à effectuer un bilan des conditions susceptibles d'émettre du mercure dans l'air ou dans l'eau au cours du stockage de déchets mercuriels en décharge de classe 1 et de quantifier ces émissions.

Ce travail a été mené sur la base d'une veille réglementaire et d'une évaluation du gisement de déchets mercuriels par une synthèse bibliographique et la consultation des acteurs concernés.

Une deuxième étape a consisté en une évaluation théorique du comportement du mercure et des risques associés par l'identification des formes chimiques du mercure dans les déchets considérés et des conditions de sa mobilisation au cours des différentes étapes de la prise en charge des déchets en centre de stockage de classe 1.

Ce travail a permis de caractériser les risques sanitaires et environnementaux des différents scénarios caractéristiques de prise en charge des déchets en centre de classe I pour déboucher sur des recommandations visant à limiter ces risques.

## **MOTS CLES :**

Mercure, déchets mercuriels, comportement du mercure, stockage de déchets dangereux, décharge de classe 1.

-----

## **SUMMARY**

This study consists in carrying out an assessment of the conditions likely to emit mercury in the air or water during the storage of mercury-containing wastes in hazardous waste landfill and to quantify these emissions.

This work is based on an inventory of the existing legislation and an evaluation of the quantity and the nature of mercury wastes by a bibliographical synthesis and the consultation of the parties involved.

The second stage of this work consists of a theoretical assessment of the behaviour of mercury and risks associated by the identification of the chemical forms of mercury in wastes considered and the conditions of its mobilization among the different steps of managing wastes in hazardous waste landfill.

This work has lead to the characterisation of health and environmental risks of the different steps of waste management scenarios in hazardous waste landfill with the aim of recommending limited risk-based waste management scenarios.

## **KEY WORDS**

Mercury, mercury wastes, behaviour of mercury, storage or landfill of hazardous wastes.

## SOMMAIRE

Introduction .....	7
1. Préambule.....	8
1.1.    Problématique .....	9
1.2.    Cycle de la gestion du mercure .....	11
1.3.    Les acteurs de la gestion des déchets mercuriels.....	12
1.4.    Objectifs de l'étude.....	14
2. Contexte réglementaire.....	15
2.1.    Etat des lieux de la réglementation actuelle [13], [14], [8], [11], [17].....	16
2.1.1.  Rejets dans l'air et dans l'eau.....	19
2.1.1.1.  Valeurs limites de rejet des ICPE .....	19
2.1.1.2.  industrie de l'électrolyse des chlorures alcalins .....	19
2.1.1.3.  Autres secteurs industriels .....	20
2.1.1.4.  Incinération et co-incinération de déchets.....	23
2.1.2.  Mise sur le marché de produits de consommation .....	23
2.1.2.1.  Cosmétiques.....	23
2.1.2.2.  Peintures et autres produits .....	23
2.1.2.3.  Produits phytosanitaires .....	24
2.1.2.4.  Thermomètres .....	24
2.1.2.5.  Emballages.....	24
2.1.2.6.  Véhicules .....	24
2.1.2.7.  Produits chimiques dangereux .....	24
2.1.2.8.  Piles et accumulateurs .....	24
2.1.2.9.  Equipements électriques et électroniques.....	25
2.1.3.  Déchets.....	26
2.1.3.1.  Classification .....	26
2.1.3.2.  Mise en décharge .....	26
2.1.3.3.  Produits de consommation en fin de vie .....	27
2.1.3.4.  Epanchage de boues .....	29
2.1.4.  Protection de la santé et protection des travailleurs.....	29
2.1.5.  Qualité des milieux et consommation humaine .....	30
2.2.    Perspectives d'évolution de la législation [17] .....	31
3. Evaluation du gisement.....	34
3.1.    Nature des déchets mercuriels .....	35
3.1.1.  Liste européenne des déchets [10] .....	35
3.1.2.  Données de l'étude AGHTM 1999 [1], [2].....	36
3.2.    Gisement de produits de consommation en fin de vie contenant du mercure.....	38
3.2.1.  Piles .....	38
3.2.2.  Amalgames dentaires .....	38
3.2.3.  Thermomètres .....	39
3.2.4.  Lampes .....	39
3.2.5.  Produits phytosanitaires contenant du mercure .....	39
3.2.6.  Appareils de mesures en fin de vie .....	40
3.2.7.  Filières de traitement et de valorisation.....	40
3.2.8.  Inventaire et évolution des déchets mercuriels provenant de produits de consommation en fin de vie.....	42
3.3.    Gisement de déchets mercuriels provenant de l'industrie chimique .....	44
3.3.1.  Secteurs d'activité émetteurs de mercure .....	44
3.3.2.  Gisements de déchets mercuriels .....	45
3.3.3.  Cas du démantèlement des installations existantes .....	45
3.3.4.  Inventaire des déchets mercuriels.....	47

3.4.	Gisement de déchets mercuriels provenant de l'industrie de la combustion.....	49
3.4.1.	Incinération d'Ordures Ménagères .....	49
3.4.2.	Sidérurgie, métallurgie et coke .....	50
3.4.3.	Energie: Centrales thermiques et électriques.....	50
3.4.4.	Ciments et chaux .....	50
3.5.	Détermination de la spéciation du mercure à l'issue de procédés de combustion.....	53
3.5.1.	Introduction .....	53
3.5.1.1.	Effluents gazeux .....	53
3.5.1.2.	Espèces particulaires .....	54
3.5.1.3.	Effet des outils de traitement des gaz .....	54
3.5.1.4.	Vitesse de refroidissement et temps de séjour .....	55
3.5.1.5.	Traitements des poussières .....	55
3.5.2.	Modélisation du comportement du mercure dans les fumées.....	56
3.5.2.1.	Modélisation en milieu homogène.....	56
3.5.2.2.	Effet des particules solides.....	59
3.5.3.	Conclusion .....	61
3.5.4.	Inventaire des déchets mercuriels.....	62
3.6.	Gisement de déchets mercuriels destinés au stockage de classe 1 .....	64
4.	Evaluation théorique du comportement du mercure.....	66
4.1.	Généralités sur la chimie du mercure en solution.....	67
4.1.1.	Introduction .....	67
4.1.2.	Composés du mercure en solution aqueuse .....	67
4.1.2.1.	Equilibres redox.....	67
4.1.2.2.	Hg <sup>0</sup> : Réaction avec les acides et les bases .....	68
4.1.2.3.	Complexation des ions Hg <sup>2+</sup> .....	68
4.1.2.4.	Synthèse du comportement du mercure en solution aqueuse.....	73
4.1.3.	HgS.....	74
4.1.3.1.	Formation .....	74
4.1.3.2.	Solubilité et stabilité dans l'eau .....	74
4.1.3.3.	Effet du soufre .....	75
4.1.3.4.	Effet du chlore et du soufre .....	78
4.1.3.5.	Matière organique dissoute .....	79
4.1.3.6.	Comportement REDOX.....	79
4.2.	Généralités sur le comportement du mercure dans le système gazeux.....	80
4.3.	Méthylation du mercure et déméthylation du méthylmercure .....	81
4.3.1.	Méthylation du mercure .....	81
4.3.1.1.	Introduction.....	81
4.3.1.2.	Présence des méthylmercures dans l'environnement .....	82
4.3.1.3.	Formation des méthylmercures.....	82
4.3.2.	La destruction des méthylmercures dans l'environnement .....	83
4.3.3.	Propriétés physico-chimiques en milieu aqueux .....	85
4.3.4.	Stabilité relative des espèces en milieu aqueux.....	87
4.3.5.	Electrochimie du méthylmercure .....	87
4.3.6.	Comportement du méthylmercure en milieu gazeux.....	88
4.3.7.	Conclusion .....	89
4.3.7.1.	La formation des méthylmercures .....	89
4.3.7.2.	La destruction des méthylmercures .....	89
4.3.7.3.	La stabilité relative des espèces .....	90

5.	Détermination des émissions de mercure en scénario de stockage de classe 1 .....	91
5.1.	Prise en charge des déchets mercuriels en centre de stockage de classe 1 .....	92
5.2.	Estimation du terme source .....	94
5.2.1.	Les leçons de l'étude de la chimie .....	94
5.2.2.	Le comportement du mercure associé aux déchets .....	98
5.2.2.1.	Terres polluées et gravats .....	99
5.2.2.2.	Résidus de neutralisation des fumées .....	101
5.2.2.3.	Résidus d'UIOM .....	102
5.2.2.4.	Résidus de la sidérurgie / production d'énergie .....	102
5.2.2.5.	Résidus d'épuration par adsorption sur charbon actif .....	103
5.2.2.5.1.	Charbons non sulfurés .....	103
5.2.2.5.2.	Charbons sulfurés .....	104
5.2.2.6.	Résidus d'épuration du gaz naturel, du raffinage et de la pétrochimie .....	105
5.2.2.7.	Synthèse du comportement du mercure associé aux déchets .....	106
5.2.3.	Emissions associées aux étapes de prise en charge de déchets en centre de classe 1 .....	107
5.2.4.	Synthèse du terme source .....	112
5.2.4.1.	Principales sources .....	112
5.2.4.2.	Principaux scénarios et facteurs d'influence .....	112
6.	Analyse et recommandations .....	116
6.1.	Valeurs de référence en matière de risque environnemental et sanitaire .....	117
6.1.1.	Valeurs limites réglementaires relatives au risque toxique par inhalation .....	117
6.1.2.	Valeurs limites réglementaires relatives au risque toxique par ingestion d'eau contaminée .....	118
6.1.3.	Valeurs limites réglementaires relatives à la protection de la qualité des milieux aquatiques .....	118
6.2.	Conditions limites d'émission de mercure en centre de classe 1 .....	119
6.2.1.	Emission de vapeurs de mercure .....	119
6.2.2.	Emission de mercure en solution .....	120
6.3.	Recommandations .....	122
6.3.1.	Risques sanitaires .....	122
6.3.2.	Risques environnementaux .....	124
6.3.3.	Besoins en matière de caractérisation .....	126
	Conclusion .....	127
	Glossaire .....	128
	Bibliographie .....	129
	Contacts .....	136
	Annexes .....	138

## Introduction

Le mercure représente aujourd'hui un enjeu majeur des politiques environnementales et sanitaires mondiales : après le drame de Minamata (intoxication aux composés de mercure), des décisions et mesures ont été prises pour réduire les émissions industrielles de mercure et celles liées aux déchets.

Parmi celles-ci, on peut citer l'initiative prise par la Commission européenne qui a adopté une stratégie communautaire en matière de mercure en 2005. A l'échelle internationale, l'évaluation globale du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) sur le mercure est une première étape vers une stratégie mondiale.

Le but, à long terme, est d'interdire totalement son utilisation comme constituant entrant dans la fabrication et la formulation de produits comme par exemple les équipements électriques et électroniques ou la production de chlore.

Ainsi, le démantèlement des cellules d'électrolyse à cathode de mercure est recommandé avant 2010 par la décision PARCOM 90/3 et, conformément à la directive IPPC, les industries du chlore devront à terme utiliser les Meilleures Techniques Disponibles (MTD), ce qui exclue les cellules à cathode de mercure. Les industriels membres d'Eurochlor se sont volontairement engagés à convertir d'ici 2020 les cellules d'électrolyse à cathode de mercure par des technologies alternatives, ce qui représente, outre un effort d'investissement important un gisement massif important de mercure à éliminer, qu'il s'agisse des cathodes en elles-mêmes et des matériaux contaminés.

En outre, la suppression progressive de tous les produits contenant du mercure est aussi engagée. En fin de vie, ces produits constituent déjà un gisement diffus de déchets mercuriels nécessitant la mise en œuvre de mesures de collecte, de valorisation et d'élimination.

Ces gisements de déchets doivent être pris en compte dans la gestion des centres de stockage de déchets dangereux, car ces derniers représentent la principale filière d'élimination ultime des déchets mercuriels ou tout du moins, des résidus de traitement de ces déchets.

Actuellement, un seuil réglementaire a été défini pour l'admission de ces déchets (fraction lixiviable). Or, la toxicité du mercure sous certaines de ses formes laisse penser que la seule concentration soluble de cet élément dans le lixiviat ne permet pas de rendre suffisamment compte du risque potentiel notamment sanitaire. C'est pour cette raison que RECORD a initié cette étude qui a comme objectif d'évaluer les dangers potentiels du mercure et de ses composés lors du stockage de déchets dangereux. Il s'agit avant tout de savoir si les conditions actuelles de stockage ne présentent pas de risques pour la santé des travailleurs et l'environnement.

Pour cela, un inventaire des déchets mercuriels, notamment ceux dirigés et à diriger en classe 1, doit être dressé : il doit déterminer la quantité de déchets et leurs principales caractéristiques (teneur en mercure et spéciation).

Il s'agit ensuite d'identifier les conditions susceptibles d'engendrer des rejets de mercure dans l'air ou dans l'eau lors des différentes opérations de prise en charge des déchets et de quantifier ces rejets.

Au final, une synthèse des différentes conditions à l'origine du transfert de mercure des déchets vers les cibles sanitaires et environnementales sera établie. Elle pourra servir de base de travail en vue de l'élaboration de seuils d'admission en centre de stockage de classe 1.



**1. Préambule**

## 1.1. Problématique

### 1.1.1. *Le mercure : sa toxicité*

Le mercure est un métal lourd et ses propriétés physico-chimiques sont uniques. Etant l'un des seuls métaux liquides à température ambiante (entre  $-10$  et  $+40^{\circ}\text{C}$ ), il est extrêmement volatil. Il se combine de plus très facilement avec d'autres métaux pour obtenir des amalgames, et aux composés soufrés, chlorés et organiques (carbonés).

Il est naturellement présent dans l'environnement sous deux formes :

- inorganique : degrés d'oxydations 0 (forme  $\text{Hg}^0$ ), I ou II,
- organique : degrés d'oxydations I ou II.

Le mercure et ses composés peuvent pénétrer dans le corps humain par voies orale, cutanée, et surtout respiratoire. Il est d'autant plus toxique qu'il s'évapore facilement et que ses vapeurs sont aisément assimilées par l'organisme, ses composés passant ensuite dans le sang où ils peuvent être transformés et disséminés dans tout l'organisme. L'absorption, la répartition, le stockage du mercure dans ce dernier et sa toxicité dépendent de l'espèce chimique en cause (spéciation). Combiné par exemple avec la matière organique (méthylmercure  $\text{CH}_3\text{Hg}$  notamment), il devient très toxique en se concentrant tout au long de la chaîne alimentaire (bioaccumulation).

Chez l'homme, l'intoxication chronique par les dérivés du mercure (méthylmercure notamment), ou par les vapeurs de mercure, donne lieu à l'hydrargyrisme (détérioration du cerveau avec problèmes intellectuels, atteinte du cervelet entraînant des tremblements, problèmes sanguins comme une anémie entre autres, troubles digestifs, atteinte rénale à l'origine d'une insuffisance rénale) pouvant entraîner la mort. Une autre conséquence de cette intoxication est la tératogenèse ou anomalie du développement de l'embryon et du fœtus (syndrome de Minamata) aboutissant à des malformations congénitales (enfants présentant de nombreuses anomalies neurologiques : retard mental, paralysies, mouvements involontaires, convulsions, troubles de la vision et/ou de l'audition).

L'intoxication aiguë peut aussi entraîner la mort par asphyxie (exposition à de fortes concentrations de vapeurs de mercure), par insuffisance rénale, défaillance cardiovasculaire ou dommages gastro-intestinaux sévères (ingestion de mercure inorganique) [12].

Des données plus détaillées sur les propriétés du mercure et sa toxicité sont présentées en **annexe 1**.

### 1.1.2. **Le mercure : son utilisation, son élimination**

En France, le mercure est utilisé ou produit par de nombreux secteurs d'activité [1], [2], [5] :

- Dentisterie : les amalgames dentaires, appelés aussi "plombages" sont composés pour moitié de mercure métal en poids et moyenne. Le reste est constitué d'un alliage métallique (principalement argent, étain, cuivre, zinc). La composition des amalgames évolue vers une teneur moins forte en mercure (30%) [23].
- Fabrication de piles et accumulateurs : les piles contenant du mercure sont essentiellement les piles boutons à l'oxyde de mercure HgO-Zn. Dans ces dernières, le mercure est un composé actif, alors qu'il rentre dans la fabrication des autres piles en plus faible quantité (de l'ordre du ppm) et en tant que simple additif en améliorant leurs propriétés. Autrefois, elles étaient composées jusqu'à 30% de mercure, mais depuis le décret du 12 mai 1999, seules les piles boutons ne contenant pas plus 2% de mercure sont autorisées à être mises sur le marché.
- Laboratoires d'analyses des eaux usées : le mercure y est utilisé dans la détermination de la demande chimique en oxygène sous forme de sulfate mercurique (HgSO<sub>4</sub>).
- Fabrication d'appareils de mesures (tensiomètres, baromètres, manomètres, ...).
- Fabrication d'équipements électriques et électroniques, dont principalement les lampes à décharge et tubes fluorescents : les lampes sont composées d'une très faible quantité de mercure Hg<sup>0</sup> (0,02% maximum) associé à la poudre fluorescente émettrice de lumière.
- Industrie du chlore : ce dernier est obtenu par l'électrolyse de saumures de chlorure de sodium réalisée à l'aide du procédé à cathode de mercure. Actuellement, on compte six installations en activité en France.
- D'autres industries dans le secteur de la chimie ;
- Métallurgie du zinc et plomb :  
Lors de l'extraction du zinc à partir de minerai (sulfure de zinc ou carbonate et silicate de zinc), le mercure est naturellement associé au zinc sous forme d'amalgame. Le mercure passe en phase vapeur et se retrouve dans les gaz de "grillage" à traiter. Il en est de même lors de l'extraction du plomb : le mercure se vaporise durant la première fusion.
- Orpillage : l'extraction de l'or par amalgame avec le mercure puis vaporisation de celui-ci s'effectue encore à l'heure actuelle en Guyane française.

De plus, il a été utilisé dans les secteurs suivants :

- Fabrication de pesticides organo-mercuriels : l'emploi de ces pesticides est interdit en France depuis 1971.
- Fabrication de thermomètres médicaux : longtemps utilisés dans le domaine médical, ils contenaient en moyenne 2 g de mercure (Hg<sup>0</sup>) par unité. Leur mise sur le marché est interdite par l'application de l'arrêté du 24/12/98.
- Fabrication de peintures marines antisalissures, de conservateur du bois, de miroirs, de feux d'artifice et explosifs,...

Ces différents secteurs d'activité génèrent des déchets contenant du mercure (ne seraient-ce que les produits en fin de vie) ainsi que des rejets de mercure dans l'air et dans les eaux qui sont limités par des dispositifs de traitement. Ces derniers dispositifs produisent eux-mêmes des résidus concentrés en mercure.

Une partie des déchets mercuriels est aujourd'hui recyclée par un procédé permettant de séparer le mercure qu'ils contiennent pour le réutiliser dans l'industrie. Les résidus de valorisation sont soit recyclés (métaux, verre,...), soit stockés en décharge de classe 1 (résidus minéraux contenant seulement une faible teneur en mercure).

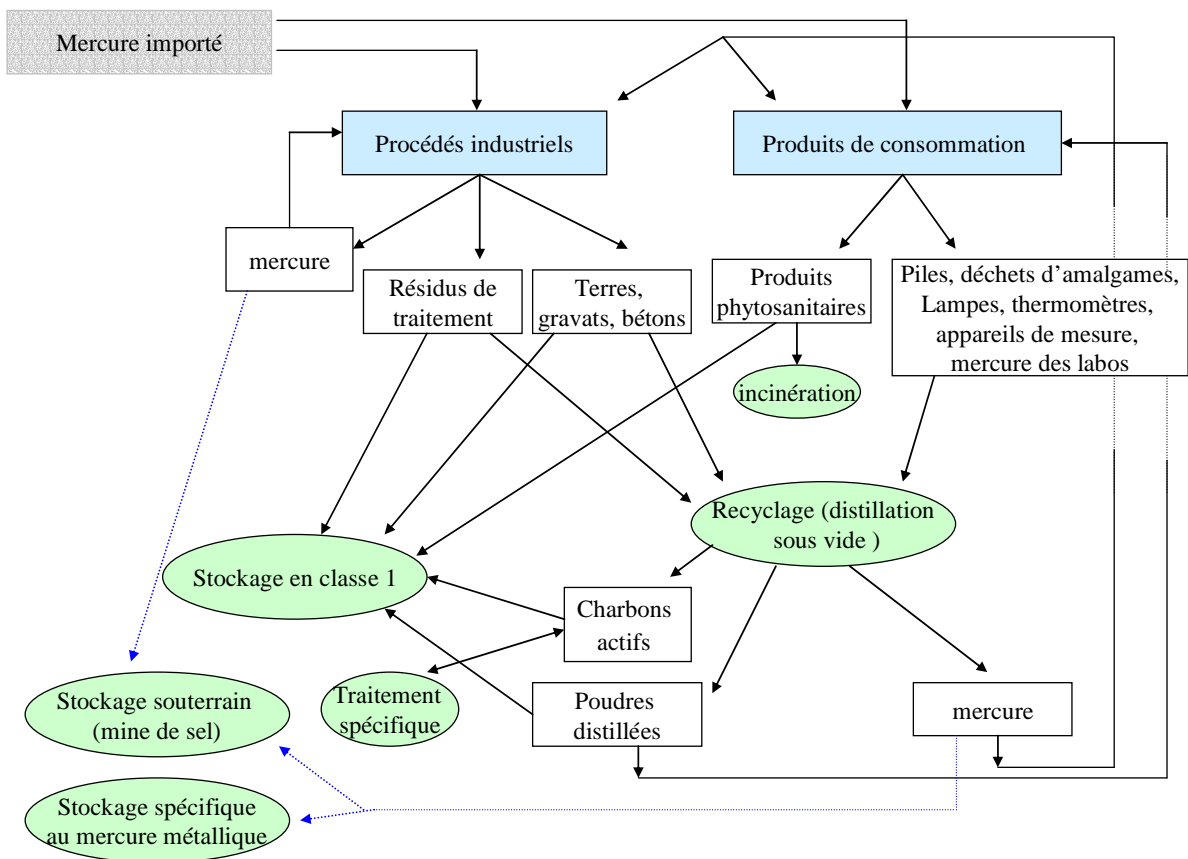
Sur le long terme, du fait de l'évolution réglementaire visant à limiter son utilisation, le mercure métallique liquide ne sera plus utilisable et devra donc être stocké. D'après la proposition de règlement COM(2006)636 relatif à l'interdiction des exportations de mercure métallique et au stockage en toute sécurité de cette substance, il est envisagé que le stockage du mercure métallique soit uniquement possible soit en mine de sel souterraine, soit en installations de stockage prévues exclusivement à cet effet. Mais ce projet de règlement ne fait pas état de la gestion des déchets mercuriels en classe 1.

De l'avis des professionnels du stockage de déchets dangereux, des précautions particulières pourraient s'avérer nécessaires pour le stockage des déchets mercuriels dans le but de limiter les émissions de mercure. Il s'agit donc de connaître la nature des déchets concernés, leur teneur en mercure et d'identifier les conditions susceptibles d'engendrer des émissions dans l'air ou dans l'eau et en quelle quantité.

## 1.2. Cycle de la gestion du mercure

Le schéma ci-après présente le cheminement que suit le mercure qu'il soit utilisé dans des procédés industriels (notamment l'industrie du chlore) ou contenu dans les déchets et donc recyclé ou stocké.

Les flèches en pointillés bleus indiquent des scénarios possibles, envisagés par la stratégie communautaire sur le mercure.



### 1.3. Les acteurs de la gestion des déchets mercuriels

➤ Les établissements de traitement et de recyclage des déchets mercuriels en France sont les suivants [6], [15], [16] :

société	adresse	code postale	ville	région	activité
Duclos environnement	86 avenue du 8 mai 1945	13240	Septemes les vallons	PACA	tubes fluorescents, thermomètres, appareils de mesure, piles, amalgames dentaires, boues, terres, bétons et gravats, structures métalliques, charbons actifs utilisés pour la filtration des gaz et eaux, catalyseurs
Lumiver	33 rue V.Tilmant	59026	Lille	Nord Pas de Calais	pré-traitement des lampes
MERCURE BOYS MANUFACTURE (MBM)	ZA des Randonnais	72210	Voivres-Les-Le Mans	Pays de la Loire	piles boutons, amalgames dentaires, lampes, tubes, boues
SARP INDUSTRIES	Zone Portuaire de Limay Porcheville	78520	Limay	Île-de-France	pré-traitement des lampes
TCMS	ZAC des Marots Route Ecluse	10800	St Julien les Villas	Champagne-Ardenne	sources lumineuses usagées, piles, DEEE

Tableau 1 - listes des établissements de traitement et recyclage des déchets mercuriels

Remarques :

- SARP Industries et LUMIVER effectuent la séparation des différents composants des lampes et tubes fluorescents uniquement (sans traiter le mercure contenu dans ces composants), et les dirige vers les filières adaptées.
- L'installation de traitement des déchets mercuriels de TREDI St Vulbas n'a été opérationnelle qu'à l'état de pilote, et est aujourd'hui arrêtée.
- CITRON a aujourd'hui fermé sa filière de traitement des déchets mercuriels.

➤ Les centres de stockage de classe 1 [9] :

Exploitant	site	adresse	Code postal	Nom commune	Région
SOLICENDRE/ EMTA	Argences	Lieu dit Le Mesnil - 346 Route de Dozulé	14370	ARGENCES	Basse- Normandie
Sita FD	DRAMBON	Ecopole Grands Moulins	21270	DRAMBON	Bourgogne
Sita centre Est	Vaivre et Pusey	53, chemin des Essarts - Les Torcols	25 000	Besançon	Franche comté
SERAF / EMTA	TOURVILLE La rivière	Chemin rural du Gal	76410	TOURVILLE La rivière	Haute Normandie
<i>SITA FD* (CERED)</i>	<i>SAINT- MARCEL</i>	<i>Route de la Chapelle – Réanville</i>	27950	<i>SAINT-MARCEL</i>	<i>Haute- Normandie</i>
EMTA-Onyx	Guitancourt	RN 190 - Issou	78440	GARGENVILL E	Ile de France
Sita FD	Villeparisis	Route de Courtry	77270	VILLEPARISIS	Ile-de- France
Sita FD	Bellegarde	Route de Saint Gilles - Lieu dit Pichegu	30127	Bellegarde	Languedoc Roussilon
Sita FD	LAIMONT	CSRU de Laimont - Route de Reims	55800	LAIMONT	Lorraine
Sita Est Dectra	Jeandelaincour t	Route de Moivrons	54114	JEANDELAIN COURT	Lorraine
OCCITANIS	SAINT-CYR- DES-GATS	Lieu dit de Mariole - VC 13	81300	GRAULHET	Midi- Pyrénées
SOLITOP / EMTA	SAINT-CYR- DES-GATS	Le Bois des blettes	85410	SAINT-CYR- DES-GATS	Pays de la Loire
SEDA - Sita FD	CHAMPTEU SSE-SUR- BACONNE	Route de Sceaux	49220	CHAMPTEUSS E-SUR- BACONNE	Pays de la Loire
Séché éco industrie	Changé	Les Hêtres - BP 20	53810	Changé	Pays de la Loire

\*Ce centre accueille des déchets en très faible quantité et n'est pas pris en compte parmi les CSDU 1 collectifs.

Tableau 2 - listes des centres de stockage de classe 1

#### 1.4. Objectifs de l'étude

Les trois principaux objectifs de l'étude sont :

- effectuer un bilan des différentes conditions susceptibles d'émettre du mercure dans l'air et dans l'eau au cours des opérations de stockage de déchets mercuriels en centre de classe 1,
- estimer les quantités de mercure émises au cours des scénarios de prise en charge des déchets en classe 1,
- définir des données d'entrée en vue d'une évaluation des risques sanitaires et environnementaux.

Pour atteindre ces objectifs, l'étude est décomposée en trois phases :

1. Évaluation bibliographique synthétique du gisement de déchets :
  - o Déchets provenant de l'industrie de la chimie et de la combustion,
  - o Produits de consommation en fin de vie,
2. Évaluation théorique du comportement du mercure et des risques associés :
  - o Identification des formes chimiques du mercure dans les déchets considérés et des conditions de sa mobilisation,
  - o Définition de scénarios caractéristiques de prise en charge des déchets en centre de classe I,
  - o Définition du terme source (émissions potentielles de mercure dans l'eau et l'air),
3. Analyse des résultats :
  - o Données du terme source au regard de référentiels environnementaux et sanitaires,
  - o Recommandations en matière de méthodologie et de travaux dans l'optique d'une définition de seuils d'admission des déchets mercuriels en classe 1.

La composition du comité de suivi de cette étude est présentée en **annexe 2**.

## **2. Contexte réglementaire**



## 2.1. Etat des lieux de la réglementation actuelle [13], [14], [8], [11], [17]

Les nombreux textes réglementaires concernant le mercure et l'environnement sont présentés ici selon les thématiques suivantes :

- émissions de mercure dans l'air et dans l'eau,
- mise sur le marché de produits contenant du mercure,
- réglementation sur les déchets contenant du mercure, et les modalités de leur élimination notamment leur mise en décharge,
- protection de la santé et notamment celle des travailleurs,
- qualité des milieux et la consommation humaine,
- projets de réglementation.

Une synthèse des dispositions prises concernant le mercure et les déchets mercuriels est proposée ci-après (cf. tableau 3).

De nombreuses décisions et mesures ont été prises pour réduire les émissions industrielles de mercure et celles liées aux déchets. Parmi celles-ci, on peut citer l'initiative prise par la commission européenne qui a adopté une stratégie communautaire en matière de mercure en 2005 (COM(2005) 20 final). Cette stratégie vise à réduire les émissions de mercure, en réduisant entre autres la mise en circulation du mercure dans la société et en s'assurant du devenir à long terme des excédents de mercure et des réservoirs de mercure. Les projets de directive et règlement 2006 confirment cette volonté. L'une concerne la limitation de la mise sur le marché de certains dispositifs de mesure contenant du mercure (COM(2006) 69 final) quand l'autre traite de l'interdiction des exportations de mercure métallique et au stockage en toute sécurité de cette substance (COM(2006) 636 final). A noter que seul le stockage du mercure métal (liquide) est visé par ce projet de règlement, qui précise qu'il ne sera possible qu'en mine de sels et en installation exclusivement prévue à cet effet, et ne traite donc pas du stockage des déchets mercuriels.

Dans la même optique, concernant l'utilisation du mercure dans l'industrie, la décision PARCOM 90/3 recommande le démantèlement des cellules à électrolyse à cathode de mercure avant 2010, et conformément à la directive IPPC (96/61/CE du 24 septembre 1996), les industries du chlore devraient utiliser les Meilleures Techniques Disponibles (MTD) avant le 30 octobre 2007, ce qui exclue les cellules à cathode de mercure.

A l'échelle internationale, l'évaluation globale du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) sur le mercure représente une première étape vers une stratégie mondiale.

En France, de nombreux textes réglementent les rejets de mercure des ICPE, et les conditions de mise sur le marché et d'élimination des produits de consommation. On retiendra l'interdiction de la mise sur le marché de cosmétiques, peintures, produits phytosanitaires, thermomètres médicaux contenant du mercure, et d'emballages, de piles et d'équipements électriques et électroniques en contenant une certaine quantité (cf. tableau 3). Ces derniers, dont font partie les lampes, font l'objet de réglementations (décret du 20 juillet 2005 et arrêté du 25 novembre 2005) dans le cadre de la limitation des substances dangereuses (LSD ou RoHS).

Concernant les déchets mercuriels, une partie de ceux-ci sont explicitement identifiés dans la classification des déchets. Les modalités d'élimination sont définies pour chaque type de déchet. En effet, les conditions de collecte et de traitement des piles et des DEEE sont précisées respectivement par le décret du 12 mai 1999, et le décret du 20 juillet 2005.

Enfin, des critères d'admission des déchets en CSDU 1 sont définis dans le cadre de la directive 1999/31/CE. L'arrêté du 30 décembre 2002 fixe la valeur seuil d'admission des déchets en classe 1 (fraction extraite de l'éluat dans des conditions de rapport liquide / solide de 10 / 1) à 2 mg d'Hg/kg en Matière Sèche (MS) (**annexe 6**).

Sujets			Textes français
<b>Rejets dans l'air et dans l'eau</b>			
Emissions des ICPE soumises a autorisation			Arrêté du 2 février 98
Valeurs limites, objectifs de qualité des rejets de mercure du secteur de l'électrolyse des chlorures alcalins	Décision PARCOM 90/3 du 14 juin 1990	Directive 82/176/CEE du 22 mars 1982	Arrêté du 21 novembre 1991
MTD : conversion des cellules à cathode de mercure		Directive IPPC 96/61/CE du 24 septembre 1996	
Valeurs limites, objectifs de qualité des rejets de mercure des secteurs autres que celui de l'électrolyse des chlorures alcalins	Décision PARCOM 85/1 du 31 décembre 1985	Directive 84/156/CEE du 8 mars 1984	Arrêté du 21 novembre 1991
Industrie papetière			Arrêté du 3 avril 2000
Industrie du verre et de la fibre minérale			Arrêté du 12 mars 2003
Chaudières et autres installations de combustion			Arrêtés du 20 juin 2002 et du 30 juillet 2003 Circulaire du 13 juillet 2004
<b>Incinération et co-incinération</b>			
Incinération des déchets		Directive 2000/76/CE du 4 décembre 2000	Arrêté du 25 janvier 1991 Arrêté du 20 septembre 2002
Cimenteries			Arrêté du 3 mai 1993 et du 10 octobre 1996
<b>Mise sur le marché et gestion des déchets</b>			
Interdiction de mise sur le marché : cosmétiques		Directive 76/768/CEE du 27 juillet 1976	
Interdiction de mise sur le marché : peintures et autres produits		Directive 76/768/CEE du 27 juillet 1976 Directive 89/677/CE du 21 décembre 1989	Décret 92-1074 du 2 octobre 1992
Interdiction de mise sur le marché : phytosanitaires		Directive 79/117/CEE du 21 décembre 1978	
Interdiction de mise sur le marché : thermomètres			Arrêté du 24 décembre 1998
Gestion des déchets d'amalgames dentaires	Recommandation PARCOM 93/2*		Arrêté du 30 mars 1998
Limitation de mise sur le marché et gestion des déchets : piles et accumulateurs	Décision PARCOM 90/2 du 14 juin 1990	Directive 2006/66/CE du 6 septembre 2006	Décret 99-374 du 12 mai 1999
Limitation de mise sur le marché et gestion des déchets : EEE		Directive 2002/95/CE du 27 janvier 2003	Décret du 20 juillet 2005 Arrêtés du 23 et 25 novembre 2005
Interdiction de mise sur le marché et gestion des déchets : véhicules		Directive 2000/53/CE du 18 septembre 2000	
Limitation de mise sur le marché : emballages		Directive 94/62/CE du 20 décembre 1994	Décret 98-638 du 20 juillet 1998
Epandage de boues		Directive 86/278/CEE du 12 juin 1986	Arrêté du 8 janvier 1998
Exportations et importations de produits chimiques dangereux (dont mercure)		Règlement 304/2003/CE du 28 janvier 2003	

Sujets			Textes français
<b>Mise sur le marché et gestion des déchets</b>			
Classification des déchets		Directive 91/689/CEE	Décret du 18 avril 2002
Limitation de la mise sur le marché de certains dispositifs de mesure contenant du mercure		Directive 2007/51/CE	
Limitation de l'utilisation de mercure dans les équipements électriques et électroniques			Arrêté du 25 novembre 2005
Traitement des déchets d'équipements électriques et électroniques			Arrêté du 23 novembre 2005
<b>Mise en décharge</b>			
Mise en décharge		Directive 1999/31/CE du 26 avril 1999	
Interdiction de mise en décharge de déchets ultimes des tubes fluorescents et lampes à décharge contenant du mercure			Arrêté du 18 février 1994
Décharge de classe 1			Arrêté du 30 décembre 2002
Décharge de classe 2			Arrêté du 9 septembre 1997
Décharge de classe 3			Arrêté du 15 mars 2006
<b>Valeurs limites d'exposition des travailleurs</b>			
Valeurs limites d'exposition des travailleurs		Directive 98/24/CE du 7 avril 1998	Circulaire du 13 mai 1987 (ministère du travail)
<b>Qualité des milieux et consommation humaine</b>			
Eaux		Directive eau 2000/60/CE du 23 octobre 2000	Arrêté du 20 avril 2005
Consommation humaine (Eaux et poissons)		Directive 98/83/CE du 3 novembre 1998 Régulations 466/2001 du 8 mars 2001 et 221/2002 du 6 février 2002	Décret 2001-1220 du 20 décembre 2001
<b>Projets</b>			
Projet : interdiction des exportations de mercure et stockage en toute sécurité de cette substance		Projet de Règlement (COM(2006) 636 final)	
Projet : Normes de qualité environnementale		Projet de Directive (COM(2006) 398 final)	
Projet : Conditions de réutilisation des terres excavées			Projet de Circulaire 2007

Tableau 3 - Principaux textes réglementaires sur le mercure

## 2.1.1. Rejets dans l'air et dans l'eau

### 2.1.1.1. Valeurs limites de rejet des ICPE

➤ Les différentes rubriques concernées par l'utilisation du mercure sont les suivantes [3], [12] :

- 2670 : fabrication d'accumulateurs et piles contenant du plomb, du cadmium et du mercure,
- 1310 : fabrication du fulminate de mercure,
- 1110 : très toxique (fabrication industrielle de substance et préparations),
- 1111 : très toxique (emploi ou stockage de substance),
- 1130 : toxique (fabrication industrielle de substance et préparations),
- 1131 : toxique (emploi ou stockage de mercure et des composés du mercure sous forme liquide),
- 1131 : dorure et argenture des métaux par le mercure,
- 1137 : Fabrication du chlore utilisant le procédé à la cathode au mercure,
- 1171 : Dangereux pour l'environnement - A et/ou B -, très toxiques et/ou toxiques pour les organismes aquatiques (fabrication industrielle de substances ou préparations),
- 1172 : Dangereux pour l'environnement -A-, très toxiques pour les organismes aquatiques (stockage et emploi de substances ou préparations),
- 1176 : fabrication des chlorures métalliques (dont Hg) par l'emploi du chlore ou de l'acide chlorhydrique sur le métal,
- 1176 : fabrication de vermillon de mercure avec emploi de sulfures ou sulfhydrates alcalins.
- 1177 : mercuriels (emploi de catalyseurs) dans les procédés industriels

➤ **L'arrêté du 2 février 1998** (JO du 3 mars 1998), relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau, ainsi qu'aux émissions de toute nature des ICPE soumises à autorisation, édicte des valeurs limites à ne pas dépasser.

- Pollution de l'air : pour les rejets de cadmium, mercure et thallium, et de leurs composés : si le flux horaire total de cadmium, mercure et thallium, et de leurs composés dépasse 1 g/h, la valeur limite de concentration est de 0,05 mg/m<sup>3</sup> par métal et 0,1 mg/m<sup>3</sup> pour la somme des métaux exprimés en (Ca+Hg+Tl) (modification par l'arrêté du 15 février 2000) .
- Pollution des eaux superficielles : les eaux résiduaires rejetées au milieu naturel respectent, par ailleurs des valeurs limites de concentration selon le flux journalier maximal autorisé. Lorsqu'un secteur d'activité ne dispose pas de valeur limite en flux spécifique, cette valeur limite est définie, le cas échéant dans l'arrêté préfectoral autorisant l'installation et correspond à l'utilisation des MTD. Cet arrêté spécifie également une valeur limite d'émission en flux par unité de temps (en kg/an ou en kg/j ou g/j).

### 2.1.1.2. industrie de l'électrolyse des chlorures alcalins

➤ **Directive 82/176/CEE du 22 mars 1982**, concernant les valeurs limites et les objectifs de qualité pour les rejets de mercure du secteur de l'électrolyse des chlorures alcalins. Les valeurs limites de la moyenne mensuelle doivent être respectées, dans tous les cas, à partir du 1er juillet :

	1983	1986	observations
Saumure recyclée et saumure perdue (µg Hg/l)	75	50	applicables à la quantité totale de mercure présent dans tous les déversements d'eaux contenant du mercure, provenant du site de l'établissement industriel
Saumure recyclée (g de Hg/t de capacité de production de chlore installée)	0,5	0,5	applicables au mercure présent dans les effluents provenant de l'installation de production de chlore
	1,5	1,0	applicables à la quantité totale de mercure présent dans tous les déversements d'eaux contenant du mercure, provenant du site de l'établissement industriel

Saumure perdue (g de Hg/t de capacité de production de chlore installée)	8,0	5,0	applicables à la quantité totale de mercure présent dans tous les déversements d'eaux contenant du mercure, provenant du site de l'établissement industriel
--	-----	-----	---

*Les valeurs limites des moyennes journalières sont égales au quadruple des valeurs limites des moyennes mensuelles correspondantes.*

- **décision PARCOM 90/3 du 14 juin 1990** sur la réduction des émissions atmosphériques des installations existantes d'électrolyse des chlorures alcalins :

« Les installations existantes d'électrolyse des chlorures alcalins à base de mercure devront satisfaire, d'ici le 31 décembre 1996, à une norme de 2g Hg/t de capacité de production de Cl<sub>2</sub> dans le cas des émissions dans l'atmosphère, sauf s'il y a engagement ferme par lequel l'installation sera convertie d'ici l'an 2000 à une technologie exempte de mercure »

Il est recommandé que les installations existantes d'électrolyse des chlorures alcalins à cellule de mercure soient abandonnées le plus rapidement possible, l'objectif étant que leur exploitation cesse définitivement d'ici l'an 2010.

- **Arrêté 21 novembre 1991**, relatif aux rejets de mercure en provenance d'ICPE du secteur de l'électrolyse des chlorures alcalins :

Procédé	Flux auxquels s'appliquent les valeurs limites	Valeurs limites (1) en moyenne mensuelle
Saumure recyclée	Flux total provenant de l'installation de production de chlore au sein de l'établissement industriel	0,5
	Flux total provenant de l'ensemble de l'établissement industriel	1,0
Saumure perdue	Flux total provenant de l'ensemble de l'établissement industriel	5,0

(1) *Exprimées en gramme de mercure total rejeté par tonne de capacité de production de chlore installée. Les valeurs limites en moyenne journalière sont égales au double des valeurs limites du tableau ci-dessus*

De plus, la circulaire du 21 novembre 1991 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement affiche un objectif d'arrêt des installations d'électrolyse des chlorures alcalins à cathode de mercure au 31 décembre 2009.

- **Directive IPPC 96/61/CE du 24 septembre 1996** : Elle encourage la conversion des cellules à mercure pour des cellules à membrane dans la production du chlore par électrolyse à l'horizon 2007. En effet, la conclusion du document de référence des MTD (BREF « Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing industry, december 2001 ») est sans appel : la MTD pour la production de chlore est soit la technologie à membrane, soit la technologie à diaphragme non-amianté (« Non-asbestos diaphragm technology »).

Les MTD spécifiques aux usines à cellules de mercure induisent de nombreuses mesures, dont la première est la conversion à la technologie à membrane. Aussi, pendant la vie restante des usines à cellules de mercure, toutes les mesures possibles devraient être prises pour protéger l'environnement incluant une minimisation des pertes de mercure dans l'air, l'eau, et les déchets. Le BREF précise que la MTD de production de chlore à cellules à mercure réalisent des pertes totales de 0,2-0,5 g de mercure par tonne de capacité de chlore comme moyenne annuelle.

### 2.1.1.3. Autres secteurs industriels

- **Directive 84/156/CEE du Conseil du 8 mars 1984**, concernant les valeurs limites et les objectifs de qualité pour les rejets de mercure des secteurs autres que celui de l'électrolyse des chlorures alcalins. (Cf. § 1.3.2.1)

- **Décision PARCOM 85/1** du 31 décembre 1985 (dans le cadre de la convention pour la prévention de la pollution marine d'origine tellurique) : fixe les valeurs limites pour les rejets de mercure des secteurs autres que celui de l'électrolyse des chlorures alcalins et les délais fixés

pour le respect de ces valeurs, les objectifs de qualités et les procédures de surveillance et de contrôle à appliquer aux rejets.

Secteur industriel	Valeur limite à respecter à partir du 1 <sup>er</sup> juillet 1986 (1)	Valeur limite à respecter à partir du 1 <sup>er</sup> juillet 1989 (1)	Unité de mesure (2)
<b>1. Industries chimiques utilisant les catalyseurs mercuriels</b>			
a) pour la production du chlorure de vinyle	0,1	0,05	mg/l eau rejetée
	0,2	0,1	g/t capacité de production de chlorure de vinyle
b) pour d'autres procédés	0,1	0,05	mg/l eau rejetée
	10	5	g/kg mercure traité
<b>2. Fabrication des catalyseurs mercuriels utilisés pour la production du chlorure de vinyle</b>	0,1	0,05	mg/l eau rejetée
	1,4	0,7	g/kg mercure traité
<b>3. Fabrication des composés organiques et non organiques du mercure à l'exception des produits visés au paragraphe 2</b>	0,1	0,05	mg/l eau rejetée
	0,1	0,05	g/kg mercure traité
<b>4. Fabrication des batteries primaires contenant du mercure</b>	0,1	0,05	mg/l eau rejetée
	0,05	0,03	g/kg mercure traité
<b>5. Industrie des métaux non ferreux (2)</b>			
5.1 Etablissements de récupération du mercure	0,1	0,05	mg/l eau rejetée
5.2 Extraction et raffinage de métaux non ferreux	0,1	0,05	mg/l eau rejetée
<b>6. Etablissements de traitement de déchets toxiques contenant du mercure</b>	0,1	0,05	mg/l eau rejetée
<b>Autres secteurs</b>	(3)		

(1) Les valeurs limites indiquées sont des moyennes mensuelles pondérées selon le débit de l'effluent, les valeurs limites des moyennes journalières sont égales au double des valeurs limites des moyennes mensuelles. Les valeurs limites en concentration s'appliquent soit au rejet final soit en sortie d'atelier. Les valeurs limites en flux spécifique s'appliquent au rejet final. (2) La capacité de production ou de transformation de référence correspond ici à la capacité autorisée par l'arrêté préfectoral. (3) Il convient que l'arrêté préfectoral autorisant une installation non visée spécifiquement (rubriques dénommées « Autres secteurs »), soumette les rejets des substances visées ci-dessus à des valeurs limites en concentration et en flux. Les valeurs limites du tableau ci-dessus servent alors de référence.

➤ **L'arrêté du 21 novembre 1991**, relatif aux rejets dans les eaux de mercure en provenance d'ICPE des secteurs autres que celui de l'électrolyse des chlorures alcalins, fixe des valeurs limites que doivent respecter les émissions de mercure total dans les eaux résiduaires

des établissements existants ou nouveaux qui produisent, stockent ou mettent en oeuvre du mercure (à l'exception des installations de fabrication des batteries primaires contenant du mercure).

Les valeurs limites que doivent respecter les émissions de mercure total dans les eaux résiduaires des établissements sont fixées dans le tableau suivant :

Secteur industriel	Valeurs limites exprimées en (1)	
	Flux spécifique (2) (3)	Concentration (mg/l) (4)
1. Industries chimiques utilisant les catalyseurs mercuriels :		
a) Pour la production du chlorure de vinyle	0,1 g/t	0,05
b) Pour d'autres productions	5 g/kg	0,05
2. Fabrication des catalyseurs mercuriels utilisés pour la production du chlorure de vinyle	0,7 g/kg	0,05
3. Fabrication des composés organiques et non organiques du mercure, à l'exception des produits visés au point 2	0,05 g/kg	0,05
4. Industrie des métaux non ferreux (2) :		
4.1. Etablissements de récupération du mercure	(5) (5)	0,05 0,05
4.2. Extraction et raffinage de métaux non ferreux		
5. Etablissements de traitement de déchets toxiques contenant du mercure	(5)	0,05

(1) Ces valeurs limites correspondent à la moyenne mensuelle. Les valeurs limites en moyenne journalière sont égales au double.

(2) Ces valeurs limites sont données par rapport :

- à la capacité de production de chlorure de vinyle exprimée en tonnes, pour le secteur 1.a;

- à la quantité de mercure traité exprimée en kilogrammes, pour les secteurs 1.b, 2 et 3. S'il y a plusieurs établissements sur le même site, les valeurs limites s'appliquent à l'ensemble des établissements du site. La capacité de production ou de transformation de référence correspond à la capacité autorisée par l'administration et ne doit pas être supérieure à la quantité annuelle produite ou transformée la plus importante au cours des quatre années écoulées précédant l'octroi ou la révision de l'autorisation.

(3) Ces valeurs limites tiennent compte des sources diffuses internes.

(4) Ces concentrations limites sont données par litre d'eau rejeté.

(5) Pour les secteurs 4 et 5, l'arrêté préfectoral réglementant l'établissement impose une norme d'émission en flux de mercure total correspondant à l'utilisation des meilleures technologies disponibles.

- **L'arrêté du 3 avril 2000** relatif à l'industrie papetière réglemente les rejets de cadmium, mercure et thallium, et de leurs composés : si le flux horaire total de cadmium, mercure et thallium, et de leurs composés dépasse 1 g.h-1, la valeur limite de concentration est de 0,2 mg.m-3 (exprimée en Cd + Hg + Tl).
- **L'arrêté du 12 mars 2003** relatif à l'industrie du verre et de la fibre minérale indique que si le flux horaire total de cadmium, mercure, thallium et leurs composés, sous forme gazeuse et particulaire, dépasse 1 g.h-1, la valeur limite de concentration des rejets de cadmium, mercure et thallium et de leurs composés est de 0,05 mg/Nm<sup>3</sup> par métal et de 0,1 mg.Nm<sup>3</sup> pour la somme des métaux (exprimée en Cd + Hg + Tl), en ce qui concerne à la fois les rejets des unités de fusion et des autres activités annexes.
- **L'arrêté du 20 juin 2002 relatif aux chaudières** présentes dans une installation nouvelle ou modifiée d'une puissance supérieure à 20 MWth fixe des Valeurs Limites d'Emission (VLE) dans l'air pour le Cadmium(Cd), le mercure (Hg) et le thallium (Tl) et ses composés : 0,05 mg.Nm-3 par métal et 0,1 mg.Nm-3 pour la somme exprimée en (Cd + Hg + Tl) et dans l'eau (0,05 mg.L-1 pour le mercure) **L'arrêté du 30 juillet 2003** relatif aux chaudières présentes dans des installations existantes de combustion d'une puissance supérieure à 20 MWth renvoie aux mêmes VLE.

#### 2.1.1.4. Incinération et co-incinération de déchets

➤ **Arrêté du 25 janvier 1991** relatif aux installations d'incinération de résidus urbains : Les valeurs seuils de rejets sont :

▪ Pour l'air :

	Inf. 1 t/h	De 1 t/h à moins 3 t/h	3 t/h et plus
Cd + Hg (particulaires et gazeux)	-	0,2	0,2

*Valeur d'émission en mg/Nm<sup>3</sup>(gaz secs) en fonction de la capacité nominale de l'installation d'incinération*

▪ Pour l'eau :

Les concentrations limites avant rejet dans le milieu naturel des eaux résiduaires seront conformes aux prescriptions suivantes pour les métaux lourds totaux < 15 mg/litre dont Cr6 + < 0,1 mg/l, Cd < 0,2 mg/l, Pb < 1 mg/l, Hg < 0,05 mg/l.

➤ La **directive incinération 2000/76/CE du 4 décembre 2000**, l'**arrêté du 10 octobre 1996 (abrogé)** et l'**arrêté du 20 septembre 2002** relatifs aux installations spécialisées d'incinération et aux installations de co-incinération de certains déchets industriels spéciaux, dangereux ou non dangereux fixent (annexes IV et V) :

- VLE pour le mercure et ses composés (exprimées en concentration massique de mercure) : 0,05 mg.m<sup>-3</sup> ;
- VLE pour les rejets des eaux usées résultant de l'épuration des gaz de combustion (exprimées en concentration massique de mercure) : 0,03 mg.L<sup>-1</sup>

➤ Pour les cimenteries, la teneur des déchets industriels spéciaux à l'entrée du four ne doit pas dépasser 10 mg.kg<sup>-1</sup> de mercure (**arrêté du 10/10/96**).

L'**arrêté du 3 mai 1993** relatif aux cimenteries indique que : « les teneurs en métaux des émissions gazeuses en provenance du four, mesurées sur un échantillon représentatif d'une période de deux heures minimum, respectent les valeurs limites suivantes : 0,2 mg.m<sup>-3</sup> pour la somme Cd + TI + Hg (gaz et particules). »

### 2.1.2. Mise sur le marché de produits de consommation

#### 2.1.2.1. Cosmétiques

➤ La **directive européenne 76/768/CEE du 27 juillet 1976** (entrée en vigueur en 1978) sur les produits cosmétiques indique que le mercure et ses composés ne doivent pas être présents en tant qu'ingrédient dans les cosmétiques (savons, lotions, shampoings, crèmes, produits pour blanchir la peau, etc. Ce texte attribue une dérogation aux sels phénylmercuriques en tant que conservateurs pour le maquillage des yeux ainsi que les produits démaquillants dédiés à ce type de maquillage (si les concentrations n'excèdent pas 0,007 % en masse de mercure).

#### 2.1.2.2. Peintures et autres produits

➤ **Directive 76/769/CE du 27 juillet 1976** : Interdiction du mercure dans les peintures marines antisalissures, conservateur du bois, traitement des textiles, traitement de l'eau.

➤ **Décret n° 92-1074 du 2 octobre 1992** (transposition en droit français de la **directive européenne 89/677/CEE** du 21 décembre 1989) relatif à la mise sur le marché, à l'utilisation et à l'élimination de certaines substances et préparations dangereuses : « Il est interdit de mettre sur le marché, détenir en vue de la vente, céder à titre onéreux ou gratuit, acquérir ou utiliser des produits antisalissures contenant des composés du mercure (...) ».

Ce texte vise les applications suivantes :

- Antifouling des coques de bateaux, flotteurs, filets et tous autres appareils ou équipement utilisé pour la conchyliculture ou la pêche, ... ;
- Conservation du bois ;
- Imprégnation des textiles résistants ;



- Traitement des eaux industrielles."

### 2.1.2.3. Produits phytosanitaires

La **directive européenne 79/117/CEE** du 21 décembre 1978 prohibe la vente et l'utilisation de produits phytosanitaires contenant certaines substances actives. Cette directive est amendée par la directive 91/188/CEE du 19 mars 1991. Ces directives visent tout particulièrement :

- l'oxyde mercurique ;
- le chlorure mercurique ;
- les autres composés inorganiques du mercure ;
- les composés alkyl du mercure ;
- les composés alkoxyalkyl et aryl du mercure.

Aucune restriction n'est mentionnée pour les exportations hors de l'Europe.

### 2.1.2.4. Thermomètres

**Arrêté du 24/12/98** interdisant la mise sur le marché des thermomètres médicaux à mercure depuis le 1/03/99 (destinés à mesurer la température interne de l'homme).

### 2.1.2.5. Emballages

➤ **Directive 94/62/CE du 20 décembre 1994** : l'article 10 indique des valeurs limites à ne pas dépasser pour les emballages. Sont concernés le plomb, cadmium, mercure et chrome hexavalent, qui ne doivent pas dépasser les 600 ppm au 30 juin 1999, puis les 100 ppm après juin 2001.

➤ **Décret n° 98-638 du 20 juillet 1998** relatif à la prise en compte des exigences liées à l'environnement dans la conception et la fabrication des emballages: « La somme des niveaux de concentration en plomb, cadmium, mercure et chrome hexavalent présents dans l'emballage ou dans ses éléments ne devra pas dépasser 100 ppm en masse s'ils sont fabriqués après le 30 juin 2001.

### 2.1.2.6. Véhicules

La **directive européenne 2000/53/EC** du 18 septembre 2000 tend à définir de bonnes pratiques afin d'encourager et de faciliter la valorisation et le recyclage des véhicules en fin de vie. Ainsi, les états membres se sont engagés à ce que les équipements automobiles mis sur le marché après le 1er juillet 2003 ne contiennent plus de mercure (à l'exception des ampoules et de certains instruments d'affichage).

### 2.1.2.7. Produits chimiques dangereux

Le règlement n° 304/2003/CE du Parlement européen et du Conseil **du 28 janvier 2003**, entré en vigueur en mars 2003, concernant les exportations et importations de produits chimiques dangereux précise que le mercure et ses composés sont sujets à déclaration préalablement à toute exportation (y compris les composés du mercure utilisés en tant que pesticides).

### 2.1.2.8. Piles et accumulateurs

➤ **décision PARCOM 90/2 du 14 juin 1990** sur des programmes et mesures relatifs aux piles au mercure et au cadmium : « A dater du 1er janvier 1993, les Parties contractantes interdiront la commercialisation des piles alcalines au manganèse contenant plus de 0,05% de mercure par poids, destinées à une utilisation prolongée dans des conditions extrêmes (par exemple, température inférieure à 0°C ou supérieure à 50°C, exposition à des chocs); toutes les autres piles alcalines au manganèse contenant plus de 0,025% de mercure par poids. Les piles et cellules alcalines au manganèse de type bouton sont exemptées de cette interdiction. La substitution des piles d'origine (non rechargeables) à haute teneur en mercure (autrement dit, celles qui contiennent plus de 1% de mercure par poids) par des piles au zinc-air, à l'argent ou au lithium, sera encouragée. »

- **Le décret n° 99-374 du 12 mai 1999** réglemente la mise sur le marché et la fin de vie des piles et accumulateurs. Il s'applique à l'ensemble des piles et accumulateurs depuis le 1er janvier 2001 :
  - l'interdiction de la mise en marché des piles et accumulateurs contenant plus de 5 ppm en masse de mercure, à l'exception des piles boutons en contenant moins de 2 %,
  - le marquage systématique du nom du producteur sur les piles et accumulateurs, ainsi qu'un marquage spécifique du métal utilisé pour ceux contenant du mercure, du cadmium ou du plomb;
- **Directive n° 2006/66/CE du Parlement européen et du Conseil du 6 septembre 2006 relative aux piles et accumulateurs** ainsi qu'aux déchets de piles et d'accumulateurs (et abrogeant la directive 91/157/CEE, complétée par la directive 93/86/CE du 4 octobre 1993 et modifiée par la directive 98/101 du 22 décembre 1998). Elle devrait être transposée en droit français d'ici fin 2008.

La directive introduit l'interdiction de la mise le marché de toutes piles et tous accumulateurs intégrés ou non dans des appareils, contenant plus de 5 ppm de mercure (ou 0,0005 % de mercure en poids), à l'exception des piles boutons dont la teneur est inférieure à 2 % en poids.

#### 2.1.2.9. Equipements électriques et électroniques

- **La directive européenne 2002/95/CE du 27 janvier 2003** relative à la limitation des substances dangereuses (LSD ou RoHS) dans les équipements électriques et électroniques, parue au JOCE du 13 février 2003. Elle introduit l'interdiction de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques telles que le plomb, mercure, cadmium, chrome hexavalent, PBB et PBDE, à compter du 1er juillet 2006. Une teneur maximale de 0,01 % (en poids) en cadmium, et **0,1 %** pour les autres substances, pour un matériau homogène, sera tolérée. Une liste d'exemptions accompagne cette directive.
- **Décret du 20 juillet 2005**, relatif à la composition des équipements électriques et électroniques et à l'élimination des déchets issus de ces équipements, et transposant les directives DEEE (2002/95/CE) et LSD en droit français, (JO 22 juillet 2005). Il est complété par plusieurs arrêtés d'applications. Les équipements électriques et électroniques cités précédemment dans la directive DEEE et mis sur le marché ne doivent pas contenir de mercure (à l'exception des dispositifs de mesure et des outils médicaux).
- **Arrêté du 25 novembre 2005** fixant les cas et conditions dans lesquels l'utilisation dans les équipements électriques et électroniques de mercure :

Les matériaux homogènes utilisés dans les équipements électriques et électroniques mis sur le marché à compter du 1er juillet 2006 ne contiennent pas plus de 0,1 % en poids de mercure, Ces substances peuvent en outre être utilisées dans les piles et accumulateurs faisant partie intégrante de l'équipement électrique et électronique dans les conditions prévues par le décret du 12 mai 1999.

L'usage du mercure est autorisé

  - dans les lampes fluorescentes compactes lorsque sa masse ne dépasse pas 5 milligrammes par lampe.
  - dans les tubes fluorescents classiques à usage général lorsque sa masse ne dépasse pas :
    - pour les tubes halophosphate : 10 milligrammes par lampe ;
    - pour les tubes triphosphore à durée de vie normale : 5 milligrammes par lampe ;
    - pour les tubes triphosphore à durée de vie longue : 8 milligrammes par lampe.
  - dans les tubes fluorescents classiques pour usages spéciaux et autres lampes non spécifiées.

## 2.1.3. Déchets

### 2.1.3.1. Classification

- **Directive 91/689/CEE relative déchets dangereux** : elle fixe les critères de classement en tant que déchets dangereux. L'annexe II précise que les déchets listés en annexe I.B sont dangereux s'ils contiennent du mercure et/ou s'ils ont les propriétés décrites en annexe 3. cette dernière précise les propriétés du mercure : H6 (toxiques ou très toxiques) et H14 (écotoxiques).
- **Décret n° 2002-540 du 18 avril 2002** relatif à la classification des déchets : il définit dans la classification des déchets « contenant du mercure » (*cf. § 2.1.1.*).

### 2.1.3.2. Mise en décharge

- **Directive 1999/31/CE du 26 avril 1999 concernant la mise en décharge des déchets**: Les états membres doivent s'assurer que certains déchets ne sont pas acceptés en décharge et en particulier les déchets pouvant entraîner la lixiviation de mercure. Les états membres disposent d'un délai s'étendant jusqu'en juillet 2009 pour mettre aux normes leurs décharges. Conformément à l'article 16 et à l'annexe II, la **décision du Conseil du 19 décembre 2002 (2003/33/CE)** établit les critères et les procédures d'admission des déchets dans les décharges. Elle fixe notamment les valeurs seuils d'admission des déchets en classe 1 (fraction extraite de l'éluat) :

L/S =2 l/kg	*L/S =10 l/kg	C0 (essai de percolation)
Matière sèche en mg/kg	Matière sèche en mg/kg	mg/l
0,5	2	0,3

*\*retranscrit en droit français*

- **Arrêté du 30 décembre 2002 (annexe 6)** fixant les conditions d'admission des déchets dangereux en centre de **stockage de classe 1**, notamment la valeur seuil de 2 mg/kg de mercure sur sec (fraction extraite de l'éluat), (*JO du 16/04/03*). De plus, les déchets doivent respecter les seuils suivants :

- 4 < PH < 13 : mesure effectuée sur éluats,
- fraction soluble globale < 10% en masse de déchet sec,
- siccité > 30% en masse de déchet sec.

Enfin, trois niveaux de vérification doivent être effectués avant admission :

- la caractérisation de base,
- la vérification de la conformité,
- la vérification sur place.

- **Arrêté du 9 septembre 1997** relatif aux décharges existantes et aux nouvelles installations de stockage de déchets non dangereux (*JO du 02/10/97*) modifié par l'arrêté du 31 décembre 2001 (*JO du 02/03/02*), l'arrêté du 3 avril 2002 (*JO du 19/04/02*) et l'arrêté du 19 janvier 2006 (*JO du 16/03/06*)

Il traite de l'admission des déchets dans l'installation de stockage de déchets non dangereux (sans préciser de teneur en mercure des déchets admis), de l'exploitation, de l'aménagement du site et du suivi des rejets.

Les Critères minimaux applicables aux rejets d'effluents liquides dans le milieu naturel précisent que ceux ci ne doivent pas contenir plus de 0,05 mg/L de mercure

- **Arrêté du 15 mars 2006** fixant la liste des types de **déchets inertes admissibles** dans des installations de stockage de déchets inertes (**classe 3**) et les conditions d'exploitation de ces installations : L'annexe II précise les critères à respecter pour l'admission de terres provenant de sites contaminés. La valeur limite à respecter est de 0,01 mg d'Hg/Kg de matière sèche:

### 2.1.3.3. Produits de consommation en fin de vie

#### 2.1.3.3.1. Amalgames

➤ **Arrêté 30 mars 1998** : relatif à l'élimination des déchets d'amalgame issus des cabinets dentaires.

« Les déchets secs et liquides d'amalgames dentaires sont, dès leur production, séparés des autres déchets. Les déchets secs d'amalgames dentaires, les déchets d'amalgame contenus dans le préfiltre et les capsules de prédose sont conditionnés dans des emballages identifiés à usage unique. Les effluents liquides contenant des résidus d'amalgames dentaires sont évacués vers le réseau d'eaux usées après passage dans un séparateur d'amalgame. Le séparateur d'amalgame retient, quelles que soient les conditions de débit, 95 % au moins, en poids, de l'amalgame contenu dans les eaux usées. »

Les conditions de transport de l'ensemble des déchets d'amalgame sont définies dans l'arrêté du 5 décembre 1996. Trois bordereaux permettent de suivre l'ensemble de la filière de valorisation des déchets d'amalgame (CERFA no 10785\*01 et CERFA no 10786\*01 si société de collecte, CERFA no 10787\*01 si le dentiste se charge lui-même de la transmission des déchets au prestataire chargé de la valorisation). Une convention écrite est établie entre responsable du cabinet dentaire et prestataire de service.

➤ **Recommandation PARCOM 93/2\*** relative à de nouvelles restrictions des rejets de mercure dans l'art dentaire : Le mercure dans l'art dentaire

« A dater du 1er janvier 1997, les cabinets dentaires devront être équipés d'un matériel destiné à séparer l'eau des amalgames afin que les amalgames puissent être recueillis séparément. »

#### 2.1.3.3.2. Piles et accumulateurs

➤ **Le décret n° 99-374 du 12 mai 1999** réglemente la mise sur le marché et la fin de vie des piles et accumulateurs et rend leur collecte et leur traitement obligatoire. Il s'applique à l'ensemble des piles et accumulateurs depuis le 1er janvier 2001.

L'élimination des piles et accumulateurs usagés ou des appareils en contenant doit être effectuée dans des installations autorisées, avec priorité donnée à la valorisation (art. 4);  
*Dans le cadre de la transposition de la nouvelle directive 2006 en droit français, le décret du 12 mai 1999 relatif aux piles et accumulateurs sera probablement modifié d'ici fin 2008.*

➤ **Directive n° 2006/66/CE du Parlement européen et du Conseil du 6 septembre 2006 relative aux piles et accumulateurs** ainsi qu'aux déchets de piles et d'accumulateurs (et abrogeant la directive 91/157/CEE, complétée par la directive 93/86/CE du 4 octobre 1993 et modifiée par la directive 98/101 du 22 décembre 1998). Elle devrait être transposée en droit français d'ici fin 2008.

Elle impose la collecte sélective pour l'ensemble des piles et accumulateurs, et fixe, pour chaque Etat Membre des taux de collecte de 25% des piles et accumulateurs usagés en 2012 et de 45% en 2016.

Elle fixe, de plus des rendements de recyclage basés sur les MTD : 50 % du poids moyen des piles et accumulateurs.

#### 2.1.3.3.3. Déchets d'équipements électriques et électroniques

➤ La **directive européenne 2002/96/CE du 27 janvier 2003**, relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (directive DEEE), (parue au JOCE du 13 février 2003). Cette directive s'applique à tous les DEEE appartenant notamment à l'une de ces catégories :

- équipements informatiques et de télécommunications
- matériel d'éclairage (sauf ampoules à filament et appareils d'éclairage domestiques)
- outils électriques et électroniques
- dispositifs médicaux
- instruments de surveillance et de contrôle

Cette directive impose notamment :

- la collecte sélective des déchets d'équipements électriques et électroniques,
- le traitement sélectif systématique de certains composants (ex : condensateurs au PCB, cartes de circuits imprimés, lampes à décharge...) et de substances dites dangereuses (ex : mercure, CFC...).
- la réutilisation, le recyclage, la valorisation des DEEE collectés, avec des objectifs de recyclage et de valorisation élevés à atteindre au plus tard le 31 décembre 2006. Les objectifs sont 80 % de valorisation pour les lampes à décharge.

➤ **Décret du 20 juillet 2005**, relatif à la composition des équipements électriques et électroniques et à l'élimination des déchets issus de ces équipements, et transposant les directives DEEE (2002/95/CE) et LSD en droit français, (JO 22 juillet 2005). Les dispositions relatives à la collecte et au traitement des DEEE sont précisées.

➤ **Arrêté du 23 novembre 2005** relatif aux modalités de traitement des déchets d'équipements électriques et électroniques prévues à l'article 21 du décret du 20 juillet 2005.

Les substances, préparations et composants ci-après notamment doivent être retirés de tout déchet d'équipements électriques et électroniques :

- composants contenant du mercure, tels que les interrupteurs ou les lampes à rétroéclairage ;
- piles et accumulateurs ;
- tubes cathodiques ;

lampes à décharge ;

➤ **L'arrêté du 13/07/2006** relatif à la composition des DEEE précise que les déchets issus des lampes (matériel d'éclairage) de l'annexe I du décret du 20 juillet 2005 sont considérés comme des déchets d'équipements électriques et électroniques ménagers (provenant des ménages, ou utilisés à des fins professionnelles et similaires à ceux des ménages).

#### 2.1.3.3.4. Véhicules Hors d'Usage (VHU)

- La **directive européenne 2000/53/EC** du 18 septembre 2000 tend à définir de bonnes pratiques afin d'encourager et de faciliter la valorisation et le recyclage des véhicules en fin de vie. Les états membres doivent assurer que les véhicules en fin de vie sont stockés et traités en respect des règles techniques en vigueur (y compris le démontage, dans la mesure du possible, de l'ensemble des équipements identifiés comme contenant du mercure) Ce texte est entré en vigueur en 2002. Lors du traitement des VHU le retrait de tous les composants recensés comme contenant du mercure doit être effectué.

#### 2.1.3.4. Epandage de boues

- **L'arrêté du 8 janvier 1998** fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées Il fixe des teneurs limites en éléments-traces (y compris le mercure) dans les boues, des valeurs limites de concentration en éléments-traces dans les sols et des flux cumulés maximaux en éléments-traces apportés par les boues pour les pâturages ou les sols de pH inférieurs à 6.  
Ces teneurs sont les suivantes :

##### Teneurs limites en éléments-traces dans les boues

Éléments-traces	Valeur limite dans les boues (mg/kg MS)	Flux maximum cumulé, apporté par les boues en 10 ans (g/m <sup>2</sup> )
Mercure	10	0,015

##### Valeurs limites de concentration en éléments-traces dans les sols

Éléments-traces dans les sols	Valeur limite en mg/kg MS
Mercure	1

##### Flux cumulé maximum en éléments-traces apporté par les boues pour les pâturages ou les sols de pH inférieurs à 6

Éléments-traces	Flux maximum cumulé, apporté par les boues sur 10 ans (g/m <sup>2</sup> )
Mercure	0,012

- **La directive européenne 86/278/CEE du 12 juin 1986** traite de la même question. Par exemple, dans le cas du mercure, les valeurs limites sont comprises entre 1 à 1,5 mg.kg-1 (matière sèche) pour les sols à pH supérieur à 6 et inférieur à 7.  
Cette directive indique que les états membres doivent réguler l'épandage de boues issues de stations d'épuration afin que l'accumulation des métaux lourds dans les sols n'entraîne pas de dépassement des valeurs limites. Pour cela ils disposent de deux moyens :
- la diminution des quantités de boues qui peuvent être épandues par unité de surface et par an tout en respectant les teneurs maximales en métaux lourds autorisées dans les boues (16 à 25 mg.kg-1 de matière sèche pour le mercure) ;
  - le respect des valeurs limites de métaux lourds introduits dans les sols par unité de surface et de temps (0,1 kg.ha-1.an-1 pour le mercure).

#### 2.1.4. Protection de la santé et protection des travailleurs

En France, dans l'atmosphère des lieux de travail, des valeurs maximales d'exposition ont été proposées (circulaire du 13 mai 1987, ministère du travail) :

- Mercure vapeur : 0,05 mg/m<sup>3</sup>
- Composés alkylés : 0,01 mg/m<sup>3</sup>
- Composés arylés et inorganiques en Hg : 0,1 mg/m<sup>3</sup>

Les indices biologiques d'exposition pour les travailleurs exposés sont :

- 15 µg/L de sang
- 35 µg/g de créatinine

- **La directive européenne 98/24/EC du 7 avril 1998** fixe des valeurs limites d'exposition des travailleurs : 0,02 mg.m-3 d'air pour une moyenne de huit heures de mise en contact ; 0,01 mg.L-1 dans le sang et 0,03 mg.g-1 de créatinine dans les urines.

## 2.1.5. Qualité des milieux et consommation humaine

➤ **Directive 76/464/CEE du 4 mai 1976** relative à la pollution causée par certaines substances dangereuses rejetées dans l'environnement aquatique : Les Etats membres prennent les mesures appropriées pour éliminer ou réduire la pollution des eaux ( eaux intérieures de surface, eaux de mer territoriales, eaux intérieures du littoral, eaux souterraines) par les substances dangereuses, dont notamment le mercure et ses composés.

➤ **Directive eau 2000/60/CE du 23 octobre 2000** : elle établit un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau (eau de surface, eaux transitoire, eau côtière et eau souterraine). Le mercure est identifié en tant que substance dangereuse prioritaire. L'arrêt ou la suppression progressive des rejets, des émissions et des pertes de ces substances doivent se faire sur une période de vingt ans après l'adoption de ces propositions (soit 2020) (article 16 paragraphe 6).

➤ **Arrêté du 20 avril 2005** pris en application du **décret du 20 avril 2005** relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses.

Les normes de qualité des eaux, exprimées en **µg/l**, sont les suivantes:

N° CAS (Chemical Abstract Services)	NOM	EAUX de surface (2)	EAUX de transition (2)	EAUX marines intérieures et territoriales (2)
7439-97-6	Mercure	1	0,5 D (3)	0,3 D (3)

(2) Sauf mention contraire (cf. note 3), il s'agit de la concentration totale dans les eaux.  
(3) D = concentration dissoute (après une filtration à 0,45 µm).

➤ D'après la **directive européenne 79/923/CEE du 30 octobre 1979**, les états membres doivent s'assurer que la concentration de mercure dans les eaux en zone conchylicoles ne dépasse pas un niveau entraînant des effets négatifs sur les coquillages, mollusques.

➤ Les **décrets du 3 janvier 1989 et 2001-1220 du 20 décembre 2001** relatifs aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles réglementent les teneurs maximales en mercure total à 1 µg/L .

➤ La **directive européenne 98/83/CE du 3 novembre 1998** relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine reprend la valeur précédente.

➤ Les **régulations de la Commission européenne 466/2001 du 8 mars 2001 et 221/2002 du 6 février 2002** réglementent les niveaux maximums de certains contaminants dans les poissons destinés à l'alimentation. Pour le mercure la limite équivaut à 0,5 mg.kg-1 de matière humide pour le poisson (à l'exception de certaines espèces soumises à un maximum de 1 mg.kg-1)

## 2.2. Perspectives d'évolution de la législation [17]

➤ La Commission européenne a publié, le 28 janvier 2005, une communication expliquant sa **stratégie communautaire** sur le mercure (commission des communautés européenne) **COM 2005** : La stratégie poursuit notamment les objectifs suivants :

- réduire les émissions de mercure ;
- réduire la mise en circulation du mercure dans la société en jugulant l'offre et la demande ;
- déterminer le devenir à long terme des excédents de mercure et des réservoirs de mercure de la société (produits encore en usage ou stockés contenant du mercure) ;
- prévenir l'exposition au mercure ;
- améliorer la compréhension de la problématique du mercure et de ses solutions ;
- soutenir et encourager les initiatives internationales dans le domaine du mercure.

Pour cela, la commission a déjà mené ou mènera un nombre d'actions parmi lesquelles :

- évaluation des effets de l'application des principes de l'IPPC aux émissions de mercure et étude de l'éventuel établissement de valeurs limites d'émission à l'échelon communautaire,
- encouragement des États membres et des entreprises à fournir davantage d'informations sur les rejets de mercure et les techniques de prévention et de réduction, dont les conclusions seront consignées dans des documents de référence MTD,
- Lancement en 2005 d'une étude sur les possibilités de réduction des émissions de mercure en provenance des petites installations de combustion de charbon, parallèlement à l'analyse plus générale effectuée dans le cadre du programme CAFE (Clean Air For Europe).
- Proposition d'une modification du règlement (CE) n° 304/2003 visant à supprimer, pour 2011, l'exportation du mercure au départ de la Communauté.
- à court terme, demande au groupe d'experts «Dispositifs médicaux» d'évaluer l'utilisation du mercure dans les amalgames dentaires et au Comité scientifique des risques sanitaires et environnementaux, afin de se prononcer sur de nouvelles mesures législatives,
- Poursuite à court terme de l'étude des derniers produits et applications utilisant encore de petites quantités de mercure dans l'Union européenne. Ces quelques utilisations pourraient être soumises à une autorisation et à la recherche de substituts dans le cadre du futur règlement REACH, lorsqu'il aura été adopté.
- prises de mesures pour veiller au stockage du mercure provenant de l'industrie du chlore et de la soude, selon un calendrier cohérent avec la suppression progressive des exportations de mercure envisagée d'ici 2011.
- Poursuite des travaux à court et à moyen terme sur le devenir du mercure présent dans des produits qui sont déjà en circulation dans la société.
- La Communauté, les États membres et les autres parties concernées doivent également soutenir le programme mondial sur le mercure du PNUE,
- Dans le but de réduire l'offre de mercure sur le plan international, la Communauté doit prôner une suppression progressive de la production primaire à l'échelle mondiale et encourager les autres pays à empêcher la réintroduction des excédents sur le marché.

➤ **Les projets de directive** découlant de la stratégie communautaire sont les suivants :

- **Directive 2006 (COM(2006) 69 final) modifiant la directive 76/769/CEE du conseil concernant la limitation** de la mise sur le marché de certains dispositifs de mesure contenant du mercure (et à propos de laquelle la position commune (CE) n°7/2007 du 19 avril 2007 a été arrêtée par le Conseil) :

Bien que la plupart des dispositifs de contrôle à usage domestique, tels que les thermostats, tombent dans le champ d'application de la directive 2002/95/CE3 (directive «Limitation»), des dispositifs de mesure, tels que les thermomètres médicaux et les thermomètres de salon, les baromètres, les tensiomètres et les manomètres, ne font pas appel au courant électrique pour leur fonctionnement et ne sont donc pas couverts par la directive précitée.

L'objectif de la directive est de mettre en place des dispositions harmonisées concernant le mercure en instaurant des restrictions applicables aux dispositifs de mesure et, en prévenant ainsi l'entrée de quantités considérables de mercure dans le flux des déchets, de contribuer à assurer un niveau de protection élevé de l'environnement et de la santé humaine (...).



Pour cela l'annexe I de la directive 76/769/CEE est modifiée ainsi : le point 19 bis suivant est inséré à l'annexe I de la directive 76/769/CEE :

«19 bis, Mercure, N° CAS: 7439-97-6, ne peut être mis sur le marché:

1) dans des thermomètres médicaux

2) dans d'autres dispositifs de mesure destinés à la vente au grand public (par exemple: manomètres, baromètres, sphygmomanomètres, thermomètres autres que les thermomètres médicaux).»

○ **Règlement 2006 (COM(2006) 636 final) du parlement européen et du conseil** relatif à l'interdiction des exportations de mercure métallique et au stockage en toute sécurité de cette substance :

« Il convient d'interdire l'exportation du mercure métallique en provenance de la Communauté afin de réduire sensiblement l'offre mondiale de mercure. L'interdiction d'exportation entraînera des excédents considérables de mercure dans la Communauté qu'il faut éviter de remettre sur le marché. Il convient donc de garantir le stockage de ce mercure dans de bonnes conditions de sécurité au sein de la Communauté.

Afin de prévoir des possibilités de stockage, en toute sécurité, du mercure métallique (liquide) qui n'est plus utilisé dans l'industrie du chlore et de la soude, il convient de déroger à l'article 5, paragraphe 3, point a) (déchets liquides), de la directive 1999/31/CE du Conseil du 26 avril 1999 concernant la mise en décharge des déchets pour certains types de décharges et de déclarer les critères du point 2.4. de l'annexe de la décision 2003/33/CE du Conseil du 19 décembre 2002 établissant des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges (...).

L'article 3 propose donc de déroger à ces dispositions en prévoyant deux options de stockage spécifiques pour le mercure métallique, à savoir le stockage souterrain dans des mines de sel pouvant convenir à cet usage et le stockage temporaire dans des installations spécifiquement destinées à cette utilisation, options qui peuvent être considérées - dans certaines conditions - comme étant sans danger pour la santé humaine et l'environnement. La dérogation en faveur des installations «exclusivement consacrées au stockage temporaire du mercure métallique avant son élimination définitive et équipées à cette fin» est destinée à permettre des activités de développement technologique susceptibles de déboucher sur des solutions novatrices pour l'élimination du mercure sous forme non liquide. La mise en décharge «ordinaire» de mercure liquide reste illégale.»

○ **Directive 2006 (COM(2006) 398 final) établissant des Normes de Qualité Environnementale (NQE)** dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE : la teneur à ne pas dépasser en méthylmercure des tissus de poissons, crustacés et mollusques, est de 20 µg/kg de tissus.

Les normes de qualité environnementale applicables aux substances prioritaires et à certains autres polluants sont les suivantes concernant le mercure :

Nom de la substance	Numéro CAS	NQE-MA Eaux de surface intérieures	NQE-MA Autres eaux de surface	NQE-CMA Eaux de surface intérieures	NQE-CMA Autres eaux de surface
Mercure et ses composés	7439-97-6	0,05	0,05	0,07	<b>0,07</b>

MA: moyenne annuelle;

CMA: concentration maximale admissible ;

Unité: [µg/l]

- **Projet d'Arrêté modifiant l'arrêté du 2 février 1998** relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation. Ce projet examiné par le Conseil Supérieur des Installations Classées le 3 juillet 2007 modifie les valeurs limites de rejets en concentration et en flux de mercure pour les installations classées dans le secteur de l'électrolyse de chlorures alcalins, comme suit pour les rejets dans l'eau :

Substances	Secteur d'activité	Valeurs limites (4)	
		Concentration	Flux spécifiques (5)
1. Mercure 82/176 et 84/156	<b>A. Secteur de l'électrolyse des chlorures alcalins</b>	0,05 mg/l	0,3 g/t de capacité de production de chlore, à la sortie de l'atelier.  0,6 g/t de capacité de production de chlore, à la sortie du site industriel

(4) Les valeurs limites indiquées sont des moyennes mensuelles pondérées selon le débit de l'effluent; les valeurs limites des moyennes journalières sont égales au double des valeurs limites des moyennes mensuelles. Les valeurs limites en concentration s'appliquent soit au rejet final, soit en sortie d'atelier. Les valeurs limites en flux spécifique s'appliquent au rejet final.

(5) La capacité de production ou de transformation de référence correspond ici à la capacité autorisée par l'arrêté préfectoral.

Dans l'air, le flux spécifique, en g/t de capacité de production de chlore dans l'installation est ramené à :  
1,5 g/t  
et 1,2 g/t à partir de 2010

Ces valeurs limites sont respectées en valeur moyenne annuelle.

Ce projet considère en outre que la mise en service de nouveaux ateliers d'électrolyse de chlorures alcalins utilisant le procédé à cathode de mercure est interdite, ainsi que leur exploitation à compter du 31 décembre 2019.

- **Projet de circulaire 2007 sur les terres excavées** définissant les conditions de réutilisation des terres excavées issues de chantiers de réhabilitation d'installations classées lorsque les terrains sont susceptibles d'avoir été pollués par des activités industrielles. Le projet prévoit la réutilisation des terres sous réserve qu'elles respectent les valeurs limites de 0,01 mg/kg de MS en fraction lixiviable selon l'essai NF X30 402-2, et de 1 mg/kg MS en teneur. Les usages prévus sont les suivants :
  - Structure routière ou de parking à l'exception des chaussées réservoirs ou poreuses ;
  - Recouvrement végétal sur un substrat d'au moins 0,5 m.

### **3. Evaluation du gisement**

### 3.1. Nature des déchets mercuriels

#### 3.1.1. Liste européenne des déchets [10]

La liste européenne des déchets contenant explicitement du mercure est la suivante :

05 Déchets provenant du raffinage du pétrole, de la purification du gaz naturel et du traitement pyrolytique du charbon

05 07 Déchets provenant de la purification et du transport du gaz naturel  
05 07 01\* déchets contenant du mercure

06 Déchets des procédés de la chimie minérale

06 04 Déchets contenant des métaux autres que ceux visés à la section 06 03  
06 04 04\* déchets contenant du mercure

06 07 Déchets provenant de la FFDU des halogènes et de la chimie des halogènes  
06 07 03\* boues de sulfate de baryum contenant du mercure

10 Déchets provenant de procédés thermiques

10 14 Déchets de crématoires  
10 14 01\* déchets provenant de l'épuration des fumées contenant du mercure

16 Déchets non décrits ailleurs dans la liste

16 06 Piles et accumulateurs  
16 06 03\* piles contenant du mercure

17 Déchets de construction et de démolition (y compris déblais provenant de sites contaminés)

17 09 Autres déchets de construction et de démolition  
17 09 01\* déchets de construction et de démolition contenant du mercure

20 Déchets municipaux (déchets ménagers et déchets assimilés provenant des commerces, des industries et des administrations), y compris les fractions collectées séparément

20 01 Fractions collectées séparément (sauf section 15 01)  
20 01 21\* tubes fluorescents et autres déchets contenant du mercure

En outre, il existe des déchets susceptibles de contenir du mercure, mais dont le libellé dans la liste européenne ne mentionne pas explicitement le contenu. Il s'agit de :

06 Déchets des procédés de la chimie minérale

06 07 Déchets provenant de la FFDU des halogènes et de la chimie des halogènes  
06 07 02\* déchets de charbon actif utilisé pour la production du chlore

16 Déchets non décrits ailleurs dans la liste

16 02 Déchets provenant d'équipements électriques ou électroniques  
16 02 13\* équipements mis au rebut contenant des composants dangereux autres que ceux visés aux rubriques 16 02 09 à 16 02 12

17 Déchets de construction et de démolition (y compris déblais provenant de sites contaminés)

17 05 Terres (y compris déblais provenant de sites contaminés), cailloux et boues de dragage  
17 05 03\* terres et cailloux contenant des substances dangereuses

18 Déchets provenant des soins médicaux ou vétérinaires et/ou de la recherche associée (sauf déchets de cuisine et de restauration ne provenant pas directement des soins médicaux)

18 01 Déchets provenant des maternités, du diagnostic, du traitement ou de la prévention des maladies de l'homme

18 01 10\* déchets d'amalgame dentaire

19 Déchets provenant des installations de gestion de déchets, des stations d'épuration des eaux usés hors site et de la préparation d'eau destinée à la consommation humaine et d'eau à usage industriel

19 01 Déchets de l'incinération ou de la pyrolyse de déchets

19 01 05\* gâteau de filtration provenant de l'épuration des fumées

19 01 06\* déchets liquides aqueux de l'épuration des fumées et autres déchets liquides aqueux

19 01 07\* déchets secs de l'épuration des fumées

19 01 13\* cendres volantes contenant des substances dangereuses

19 01 15\* cendres sous chaudière contenant des substances dangereuses

19 01 17\* déchets de pyrolyse contenant des substances dangereuses

20 Déchets municipaux (déchets ménagers et déchets assimilés provenant des commerces, des industries et des administrations), y compris les fractions collectées séparément

20 01 Fractions collectées séparément (sauf section 15 01)

20 01 33\* piles et accumulateurs visés aux rubriques 16 06 01, 16 06 02 et 16 06 03 et piles et accumulateurs non triés contenant ces piles

20 01 35\* équipements électriques et électroniques mis au rebut contenant des composants dangereux, autres que ceux visés au rubriques 20 01 21 et 20 01 23.

### 3.1.2. Données de l'étude AGHTM 1999 [1], [2]

D'après l'étude menée par l'AGHTM en 1999, le gisement de déchets mercuriels est de nature très diverse :

- amalgames dentaires,
- piles et accumulateurs,
- réactifs de laboratoires d'analyses,
- déchets de fabrication et d'utilisation d'appareils de mesures (thermomètres, baromètres, manomètres,...),
- déchets d'équipements électriques et électroniques : contacteurs électriques, lampes à décharge et tubes fluorescents,
- déchets de l'industrie du chlore,
- déchets de la métallurgie du zinc et plomb,
- sites et sols pollués,
- déchets de démolition d'installations industrielles (dans les structures métalliques et le béton des industries utilisant du mercure),
- résidus de pesticides organo-mercuriels (stocks),
- vieilles peintures notamment marines : antifouling (stocks),
- déchets de miroiteries,
- déchets pyrotechniques,
- déchets d'orpaillage...

Les quantités de mercure contenues dans les produits de consommation en fin de vie ont été estimées dans cette étude AGHTM de 1999. Les résultats sont présentés par type de déchet dans la figure suivante :

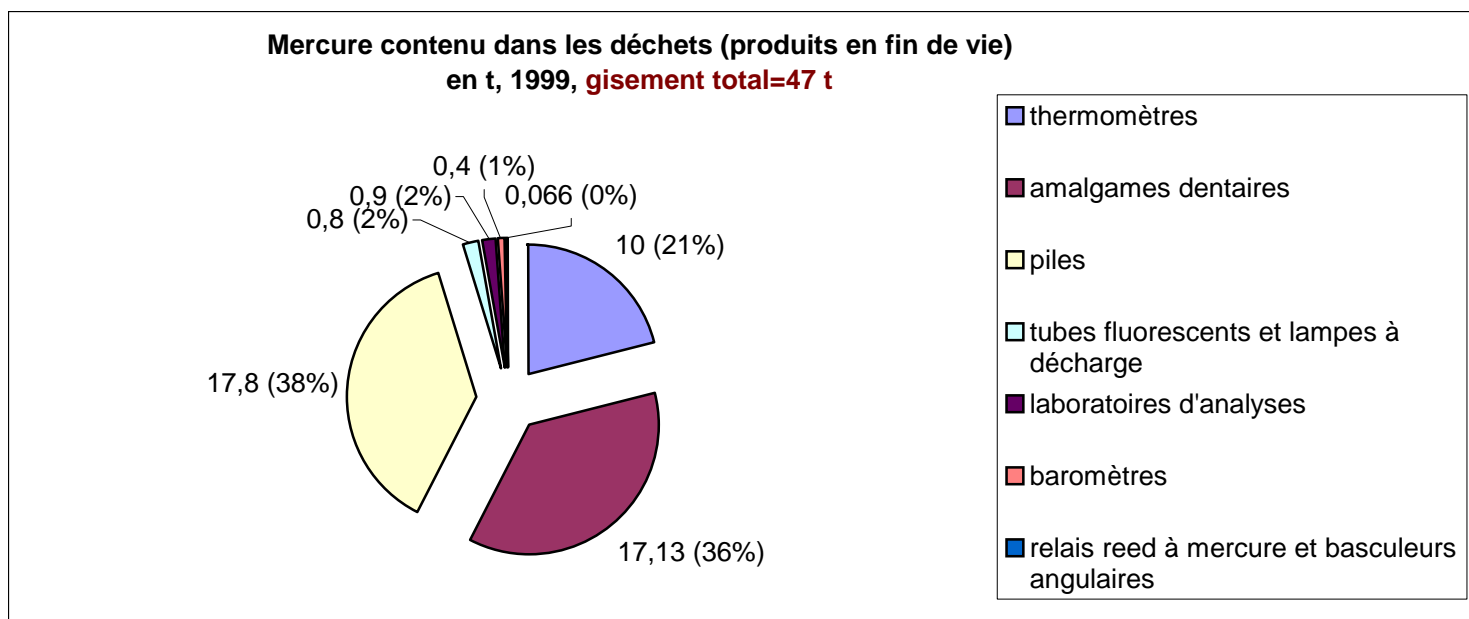


Figure 1 : quantification du mercure contenu dans les déchets de produits de consommation en fin de vie (données AGHTM 1999)

Le gisement de déchets mercuriels provenant de secteurs industriels concerne principalement les secteurs suivants :

- **Métallurgie du zinc et du plomb de première fusion**

Ce secteur produisait, en 1993, 18 t par an de mercure contenu dans les déchets. La production totale de mercure et ses composés issus de la métallurgie du zinc et du plomb se répartissant entre :

- Mercure métallique : 2 à 3 tonnes (recyclé)
- Calomel (chlorure mercureux) : 11 à 12 tonnes (recyclé)
- Séléniure de mercure : 10 à 12 tonnes (stocké en interne).

- **Industrie du chlore**

En 1996, cette industrie produisait 25 t de mercure par an sous forme de résidus. Le mercure contenu dans les déchets traités en interne représentait environ 20 tonnes. Les déchets sortant de l'usine contenaient quant à eux 5 tonnes de mercure, dont 3,4 traités et 1,6 t conditionnés et mis en centre de stockage. Les concentrations en mercure de ces déchets vont de quelques dizaines de ppm en poids à 50%.

- **Incinération d'ordures ménagères**

Sur la base de la composition moyenne des ordures ménagères définie en 1993, et en particulier d'une concentration de 3 g(Hg)/tonne d'OM, les rejets des installations d'incinération ont été estimés à 10-15 t de mercure par an. Le mercure des OM traitées est vaporisé à 90-95% dans l'incinérateur. Une faible partie se retrouve dans les mâchefers (5 à 10%), une autre dans les cendres (15 à 30%), l'essentiel se trouvant dans les REFIOM (de 50 à 73%, secs ou humides). Enfin, 7 à 10% du flux se retrouverait dans les fumées.

Sur la base de ces éléments de cadrage, les chapitres suivants présentent une actualisation des données de gisement de déchets mercuriels.

L'actualisation du gisement de déchets mercuriels issus de produits de consommation en fin de vie a été faite par l'intermédiaire d'entretiens et de l'exploitation de synthèses chiffrées sur certains types de gisement. Les tendances d'évolution de ces gisements ont été analysées et synthétisées en fin de chapitre.

### 3.2. Gisement de produits de consommation en fin de vie contenant du mercure

#### 3.2.1. Piles

Le marché des piles en 2005 a représenté 28592 tonnes. Le taux de collecte de ces piles a été de 31,6% soit 9049 t collectées (source [4]).

Dans le même temps, les quantités de piles traitées en France en 2005 sont (tonnes) :

Boutons	Alcalines et salines	Lithium	Zinc-air
45	9080	108	977

Tableau 4 - Quantité de piles traitées en France en 2005

Les piles à l'oxyde de mercure (HgO) qui pouvaient contenir jusqu'à 30 % de mercure, sont interdites à la vente depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2001 si elles en contiennent plus de 2% (20 000 mg/kg). Les autres piles ne doivent pas contenir plus de 5 mg/kg de mercure. En estimant que les piles boutons usagées sont composées au maximum de 30% de mercure, ceci représente 13,5 tonnes de mercure à traiter. Aujourd'hui, une majorité de ce gisement est recyclée dans les sites spécialisés (MBM, Duclos environnement). En réalité, les teneurs en mercure observées dans les déchets entrants de ces sites de valorisation varient entre 15 à 20%, ce qui équivaldrait à un gisement potentiel de 7 à 9 tonnes de mercure à traiter. Ce gisement va tendre à diminuer progressivement.

#### 3.2.2. Amalgames dentaires

Les flux annuels effectifs estimés sont de 15 à 20 tonnes de mercure (Hg<sup>0</sup>) provenant des déchets d'amalgames dentaires (d'après un entretien avec Mr Gabarda-Oliva ADEME). On distingue 3 types de « déchets d'amalgames » :

- les déchets secs,
- les déchets humides (de séparateurs),
- les emballages et capsules de prédosés, pour la plupart vides : ce sont des emballages « souillés ».

A ces 3 familles, il faut ajouter le contenu des préfiltres, situés à l'amont des séparateurs, et évacués au réseau lors du nettoyage journalier.

L'ensemble de ces déchets doit être remis à un prestataire avec lequel le praticien signe une convention.

***D'après le rapport du groupe de travail de l'ASTEE sur les déchets mercuriels d'amalgames dentaires [38], « on constate aujourd'hui, sur un plan clinique, que l'utilisation de l'amalgame est en perte de vitesse pour trois raisons essentielles :***

- 1. l'utilisation croissante de composites mieux adaptés au "fonctionnel" (quoique un certain nombre de praticiens continuent de juger l'amalgame plus fiable...),***
- 2. l'amélioration de l'état de santé de la population, donc une diminution de dents dites "plombées",***
- 3. l'apparition à la nomenclature d'actes tels que les inlays-core<sup>1</sup>, désormais pris en charge par la Sécurité Sociale, donc plus proposés et acceptés par "monsieur tout le monde". »***

Il est à noter que l'on peut s'attendre à une légère diminution de la teneur en mercure des amalgames du fait de la volonté des professionnels de ramener la formulation en mercure des amalgames de 50% à 30% [23].

<sup>1</sup> L'inlays-core est un bloc scellé au centre de la dent, qui sera ensuite recouvert par la couronne.

### 3.2.3. Thermomètres

L'arrêté du 24 décembre 1998 a interdit la mise sur le marché des thermomètres médicaux au mercure à partir du 1er mars 1999. Aujourd'hui, il n'y a plus de thermomètres médicaux au mercure dans les établissements de santé. Les rares thermomètres au mercure encore existants le sont au niveau des ménages. Il est très difficile de les quantifier mais on peut estimer que le gisement est négligeable (contact : Mr Gabarda-Oliva ADEME). Il s'avère que les sociétés spécialisées dans le recyclage des déchets mercuriels en reçoivent en faible quantité et de façon ponctuelle.

### 3.2.4. Lampes

En 2004, 80 millions de lampes ont été mises sur le marché ce qui représente 14 000 tonnes. La teneur en mercure d'une lampe est de 0,005 g en moyenne et la teneur maximale de 0,02% en poids de mercure. Ainsi, le gisement collectable en 2007 représente 500 kg de mercure. Le mercure est présent sous forme métal et a la même forme dans la lampe neuve et la lampe usagée. A l'issue de la démercuration des poudres fluorescentes dans les installations de recyclage, le mercure est toujours sous forme métal, mais conditionné dans des bonbonnes de liquide.

Actuellement, il n'y aurait pas de solutions de rechange à haut rendement énergétique sans mercure pour les lampes à économie d'énergie mise sur le marché [7]. Il semble donc que ce gisement restera stable dans les années à venir. Le plan d'action en matière d'efficacité énergétique de la communauté européenne (adopté le 19 octobre 2006) nous laisse même à penser qu'il sera en augmentation du fait du remplacement progressif des ampoules à incandescence par des ampoules plus performantes d'un point de vue énergétique.

### 3.2.5. Produits phytosanitaires contenant du mercure

Les Produits Phytosanitaires Non Utilisés (PPNU) encore en stock sont estimés à 3000 t (d'après un entretien avec Marc Van Heeswyck d'ADIVALOR), dont 1 à 3 % de PPNU contenant du mercure, ce qui représente encore de 30 à 90 t de PPNU contenant du mercure à traiter. Ces derniers contiennent au maximum 10% de mercure, ce qui représente au final de 3 à 9 tonnes de mercure. Ces produits sont éliminés soit en CSDU 1, soit en installations d'incinération. Ce gisement tend à disparaître puisque l'utilisation de ces pesticides est aujourd'hui interdite.

Sur les 8200 tonnes de PPNU collectés depuis 2001, seulement 1900 (incertitude de 30%) sont rentrés dans la base (depuis 2004). Parmi ces "spécialités commerciales", il n'y en a que 900 kg qui contiennent une substance active au mercure. La proportion de mercure dans les produits commerciaux ne représente donc qu'un gisement très faible.

Ces produits contiennent du mercure sous différentes formes, dans l'ordre d'importance :

- silicate de méthoxyéthylmercure (environ 540 kg),
- formulation inconnue contenant du mercure (une des 4 autres substances actives), (environ 170 kg),
- oxyde de mercure (environ 100 kg),
- acétate de phénylmercure (environ 80 kg),
- chlorure alkoxyalkylmercure complexé (moins de 10 kg).



### 3.2.6. Appareils de mesures en fin de vie

Il s'agit des thermomètres non médicaux, des baromètres, et autres appareils de mesure encore utilisés dans les établissements de l'enseignement supérieur, de recherche, et les laboratoires.

Après avoir consulté un des responsables scientifiques du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche (Monsieur Jean Noël Verpeaux), il n'existe pas à sa connaissance « d'évaluation réelle de la quantité de déchets de mercure détenus dans les établissements d'enseignement ou de recherche. Ceux-ci, compte-tenu des prises de conscience et des évolutions récentes en matière de sécurité et de gestion des produits chimiques, connaissent certainement l'état des stocks en mercure, en sels de mercure et en dérivés mercuriels. En revanche, ils ne doivent pas savoir la quantité de mercure qu'ils détiennent dans des appareils tels que thermomètres, baromètres ... Ceci est d'autant plus vrai que de nombreux appareils anciens comportaient certaines pièces contenant du mercure, des relais, rupteurs par exemple. Par ailleurs ce problème ne semble pas avoir été l'objet d'une enquête générale. »

De plus, un travail de recherche d'informations est aujourd'hui en cours. Elle est effectuée par Mr Guillaume Gérard du GPSUP (groupement national pour la prévention des risques professionnels dans l'enseignement supérieur).

Une estimation, tirée de l'annexe à la proposition de directive 2006 concernant la limitation de la mise sur le marché de certains dispositifs de mesure contenant du mercure, fait état de 28 tonnes de mercure dans les équipements de mesure et de contrôle pour l'Europe des 15. La majorité de ces appareils sont des thermomètres (médicaux et non médicaux).

Cette estimation nous renseigne sur la faible importance de ce gisement. Il tend à diminuer.

### 3.2.7. Filières de traitement et de valorisation

De manière générale, les déchets mercuriels sont traités par procédé thermique afin de récupérer le mercure. Le procédé principalement utilisé par les sociétés de valorisation est la distillation sous vide, avec broyage préalable pour certains déchets (principalement les amalgames, piles, lampes et tubes). Ils sont ensuite placés dans des fours fonctionnant sous vide : une montée progressive en température va permettre d'évaporer le mercure, celui-ci étant récupéré sous forme liquide après condensation sous vide et décantation.

Le taux de valorisation d'un tel procédé, prenant en compte l'ensemble de la matière composant le déchet, peut varier entre 80 et 98 %. Le taux de mercure récupéré est lui plus proche de 98%.

Ce procédé est aussi utilisé par certains exploitants pour récupérer le mercure des bétons et terres polluées issus de sites contaminés au mercure.

On peut noter que concernant les piles usagées d'autres techniques de traitement sont possibles suivant leur nature [8] :

- Pour les piles alcalines et salines, zinc-air, lithium, plomb :
  - o procédé hydrométallurgique : après broyage, la poudre est attaquée soit à l'acide sulfurique soit à la soude.
  - o procédé pyrométallurgique : la séparation des métaux est effectuée par volatilisation lors de la pyrolyse puis condensation.
- Pour les piles au mercure : c'est le procédé thermique précédemment évoqué qui est utilisé : pyrolyse et distillation complétée par de la pyrométallurgie et/ou de l'hydrométallurgie si nécessaire.

En outre, concernant le recyclage des lampes et tubes, un pré-traitement est effectué avant distillation :

- Soit par broyage : tous les types de lampes sont broyés, le mercure vaporisé est retenu dans des filtres à charbon actif, celui contenu dans les poudres fluorescentes étant distillé sous vide.

- Soit par séparation des extrémités-« air pulsé » : le verre, les métaux ferreux et non ferreux et la poudre fluorescente sont séparés et valorisés. Cette dernière est traitée par distillation et démercurisée.

Certains résidus de traitement et de valorisation sont de plus en plus dirigés en CSDU 1 du fait de la difficulté de les valoriser. C'est le cas en particulier des poudres démercurisées provenant des lampes et tubes fluorescents traités dont la composition en terres rares présentait un intérêt pour la fabrication d'écrans à tube cathodique. La technologie des écrans plats a modifié la demande pour ce type de composants.

### 3.2.8. Inventaire et évolution des déchets mercuriels provenant de produits de consommation en fin de vie

déchet	spéciation Hg	formule/ symbole	Etat	gisement potentiel de déchets (t)	quantité Hg (t)	modalité d'élimination	Evolution du gisement	
Déchets d'amalgames dentaires	mercure métallique et mercure amalgamé	Hg°	Solide	40	15 à 20 t/an (375 à 500 g/kg)	Distillation sous vide	→	faible diminution liée aux nouvelles technologies
Lampes à décharge et tubes fluorescents usagés	mercure métallique	Hg°	Liquide	14 000 t/an	0,5 t/an (35 mg/kg)	Distillation sous vide ; poudres résiduelles en stockage classe 1	↗	augmentation liée au développement de la technologie et à la politique européenne
Piles boutons usagées	oxyde de mercure	HgO	Solide	45 t/an	7 à 9 t/an (150 à 200 g/kg)	Distillation sous vide	↘	tend vers 0
Produits phytosanitaires non utilisés	silicate de méthoxy-éthylmercure, oxyde de mercure principalement	-	Solide	30 à 90	3 à 9 (100 g/kg)	incinération et stockage classe 1	↘	tend vers 0
Appareils de mesures usagés (tensiomètres, baromètres)	mercure métallique	Hg°	Liquide	négligeable	négligeable	Distillation sous vide	↘	tend vers 0
Thermomètres usagés	mercure métallique	Hg°	Liquide	négligeable	négligeable	Distillation sous vide	↘	tend vers 0
Déchets de laboratoires d'analyse	sulfate mercurique	HgSO4	Solide	négligeable	négligeable	Distillation sous vide	?	?
Charbons actifs soufrés issus du traitement des produits en fin de vie	sulfure mercurique	HgS	Solide	qq tonnes	qq kg	Distillation sous vide ou stockage classe 1	→ ou ↘	diminution globale du gisement des produits mercuriels ; mais traitement des terres

Tableau 5 - Inventaire des déchets mercuriels

L'évolution de ces gisements est décrite ci-après. Ces graphes présentent d'une manière schématique l'évolution prévisible des gisements de ces produits de consommation en fin de vie ainsi que de leur teneur en mercure. Les données chiffrées présentées dans ces graphes n'ont pour but que d'indiquer l'ordre de grandeur de ces gisements :

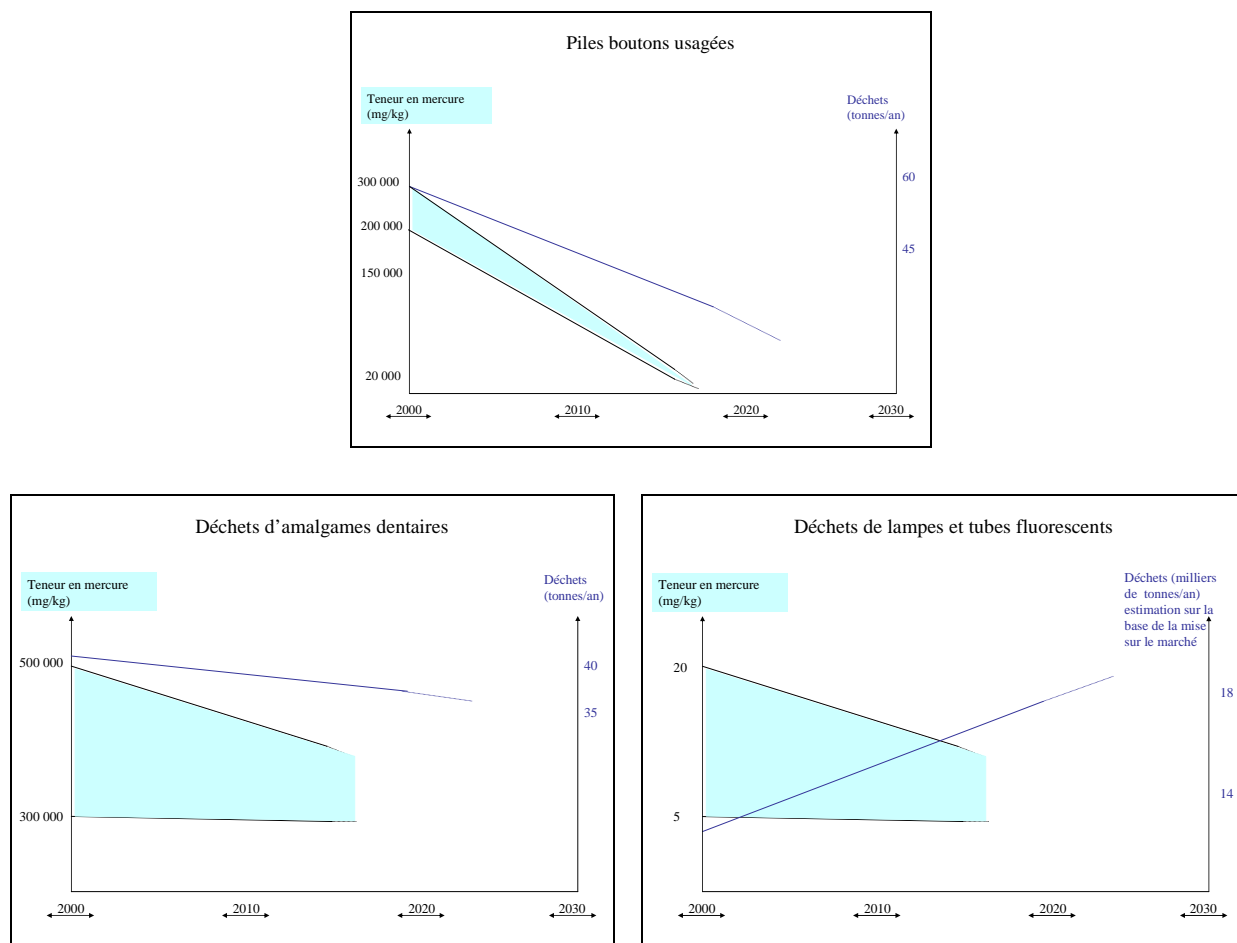


Figure 2 : évolution des gisements de déchets mercuriels

### Piles bouton

La production et la teneur en mercure de piles usagées tendent globalement à diminuer du fait de l'application de la limitation de mise sur le marché des piles en particulier dans les pays européens. On estime que cette teneur en mercure devrait tendre vers 20 g/kg, valeur correspondant à la limite fixée par les derniers textes réglementaires,

### Déchets d'amalgames dentaires

L'évolution attendue de la production et de la teneur en mercure des amalgames dentaires est relativement stable, dans l'attente de nouvelles solutions économiquement et techniquement acceptables et d'un éventuel durcissement de la réglementation dans ce domaine. Bien qu'une diminution de 500 à 300 mg/kg soit attendue, ces déchets renferment de grandes quantités de mercure.

### Déchets de lampes et tubes fluorescents

Sur la base de l'évolution envisagée de la mise sur le marché des lampes fluorescentes et lampes à décharge (14 à 18 t/an), on estime une production équivalente de ces produits en fin de vie dont la teneur en mercure tend à la baisse selon l'application de la réglementation.

### 3.3. Gisement de déchets mercuriels provenant de l'industrie chimique

Pour définir le gisement de déchets mercuriels en provenance de l'industrie chimique, une démarche en deux étapes a été adoptée :

1. l'identification des secteurs d'activité industrielle de la chimie susceptibles de produire des déchets mercuriels ;
2. l'analyse sur la base des procédés de production de la quantité de mercure susceptible d'être présente dans les déchets de ces secteurs industriels.

Les principaux résultats de cette démarche sont présentés dans ce chapitre. Le détail de chacune des approches figure en Annexe 13

L'inventaire dressé en consultant le Registre Français des Emissions Polluantes concernant le secteur de la chimie et de la parachimie met en évidence que les principaux contributeurs aux émissions et rejets de mercure du secteur sont les 7 installations de production de chlore et soude (ou potasse) utilisant le procédé à cathode de mercure.

La France produit 1.5 millions de tonnes de Chlore (sur 6 millions en Europe) dont une bonne moitié est produite par électrolyse sur électrode au mercure.

En 2005, ces installations représentent 80% des émissions dans l'air et l'eau du secteur et, la quasi-totalité (plus de 99%) des déchets contenant explicitement du mercure (06 04 04\*),

Ce rapport est donc concentré sur les déchets provenant des cellules d'électrolyse.

#### 3.3.1. Secteurs d'activité émetteurs de mercure

Globalement, **d'après les statistiques du Registre Français des Emissions Polluantes**, la technologie d'électrolyse à cathode de mercure émet par an 800 kg de Hg dans l'air et 114 kg dans l'eau. ***L'inventaire des émissions sectorielles de polluants atmosphériques en France publié par le CITEPA [39] fait état d'une émission de 800 kg de mercure par le secteur de la production de chlore.***

Ceci fait environ **1g de Hg par tonne de capacité de production de chlore dans l'air et 0.14g de Hg par tonne de capacité de production de chlore dans l'eau**

De telles valeurs d'émissions sont conformes aux valeurs limites actuellement imposées (2 g/t de capacité de production de chlore dans l'air) ainsi qu'aux valeurs limites en discussion dans le cadre du projet d'Arrêté modifiant l'Arrêté du 2 février 1998 concernant le secteur de l'électrolyse des chlorures alcalins (1,5 g/t dans l'air et 1,2 g/t à partir de 2010)

En ce qui concerne les déchets, les statistiques ne démarrent qu'en 2004 et on constate des quantités importantes de l'ordre de **10 à 15 tonnes** de mercure émis sous forme de déchets C'est principalement du fait de Solvay et de PPC.

→ Paradoxalement la quantité de déchet produite sous la référence 060404\* déchets contenant du mercure est faible. On enregistre des déclarations de 633 tonnes en 2004 (quatre des usines et notamment Saint Auban et Tavaux) et de 0 en 2005.

Ces quantités de déchets correspondent de toute évidence à des rejets exceptionnels (remédiations ou entretien), dans ces deux usines

Quand on fait l'inventaire de tous les déchets déclarés en 2004 par les usines utilisant le procédé amalgame, on trouve 3 400 tonnes de déchets.

→ Il est probable que ces déchets, ne contenant pas explicitement le mot mercure, en contiennent des quantités significatives. On trouve ainsi toute une série de déchets qui pourraient se rapporter au traitement des effluents contenant du mercure.

En dehors des charbons actifs usés et des déchets contenant de l'amiante on notera surtout:

- les "06 05 02\* boues provenant du traitement in situ des effluents contenant des substances dangereuses" qui correspondent à environ 3 000 tonnes. Cela concerne principalement LOOS et à moindre égard, PPC et SPCH
- "06 04 05\* déchets contenant d'autres métaux lourds": cela concerne Jarrie et Lavera (263 tonnes)

Là aussi, ces grosses quantités de mercure ou de déchets correspondent à des opérations d'arrêt comme à Saint Auban et LOOS ou des opérations spécifiques pour Solvay et PPC.

Les déchets récurrents sont difficilement identifiables dans ces statistiques!

### 3.3.2. Gisements de déchets mercuriels

Pour mieux comprendre **la quantité de déchets, leur nature et leur composition** nous sommes partis des bases du procédé en nous aidant des différents rapports existants sur le sujet.

→ On a une vision assez claire des sources d'émissions de mercure dans l'air et dans les liquides, des traitements de distillation apportés pour recycler une partie importante du mercure, de la quantité et de la concentration en mercure de ces déchets avant et après traitement.

On comprend que le taux de piégeage du Hg dans les différents flux n'est pas de 100%, mais plutôt de 80-90%.

On peut estimer

- la quantité de déchets mercuriels émis en France entre 400 et 800 tonnes/an avec des taux de mercure entre 20 et 150 mg/kg.
- Cela fait entre 8 et 120 kg par an de Hg
- Ceci correspond à 0.5-1kg de déchet par tonne de capacité de production de chlore.

Il existe une grande variété de déchets issus des installations de production de chlore, mais pour l'essentiel, il s'agit.

→ En cas de piégeage sur le charbon actif, le mercure Hg (0) qui est facile à distiller mais le résidu sur charbon doit être stabilisé

→ En cas de piégeage sur un charbon imprégné de sulfure, ce qui est le cas de Lavéra, il faudra s'informer plus avant sur les conditions de distillation et de stabilisation.

### 3.3.3. Cas du démantèlement des installations existantes

Rappelons que ces installations devront être démantelées au plus tard fin 2019

Les exploitants ont anticipé cette obligation: L'usine Arkema de Saint Auban est arrêtée, de même une des deux cellules de Loos (remplacée par une cellule à membrane).

Il reste donc 6 usines en activité.

Les déchets générés au cours du démantèlement d'une installation d'électrolyse à cathode de mercure sont de plusieurs types

#### Mercuré utilisé comme cathode

La quantité de mercure immobilisée sous forme de cathode dans l'électrolyseur, ou d'amalgame dans le décomposeur et présente dans les installations représente environ 1.8 kg de Hg par tonne de capacité annuelle de production de chlore, ce qui représente pour la **France près de 1500 t de mercure.**

→Eurochlor a proposé un accord qui est en court de discussion au niveau européen:

Cet accord repose sur l'absence d'interdiction d'exportation avant 2011, le stockage de l'excès de Hg dans les mines de sel serait permanent. Certaines exceptions seraient accordées au regard des directives existantes (par exemple autoriser le mercure à être stocké sous forme liquide); le transport de mercure entre membres de l'union serait légal.

#### Bétons et gravats

Le rapport final 2006 de l'étude "Identification de gisements de déchets industriels non traités ou posant des problèmes de traitement" menée par ALCIMED pour l'ADEME, estime (d'après les éléments fournis par Mr Laurent Chateau - ADEME) que le démantèlement d'un bâtiment produit en moyenne 40 000 tonnes de bétons et gravats.

**Le gisement de gravats de démolition potentiellement pollués par le mercure peut être estimé à**

- **240 000 t si on applique l'estimation moyenne d'ALCIMED au nombre de sites de production de chlore par électrolyse à cathode de mercure restant en activité ;**
- **400 000 t si on applique l'estimation moyenne d'ALCIMED au nombre de salles d'électrolyse à cathode de mercure restant en activité.**

#### Sols pollués

**Si on considère qu'en dehors de sources de pollution des sols très ponctuelles, les plus grandes quantités de sol pollué par le mercure sont présentes au droit des salles d'électrolyse, dans les 2 premiers mètres de profondeur sous la surface de la salle d'électrolyse, on peut estimer que chaque site démantelé devra générer entre 10 000 et 50 000 tonnes de sols pollués, soit un gisement national de terres polluées par le mercure compris entre 100 000 et 500 000 tonnes**

Les éléments de l'installation: Les armatures en acier, cloisons, etc.

**Pour ces trois derniers éléments, l'espèce prépondérante est Hg(0)**

- Tout traitement de récupération de Hg(0), notamment par distillation devrait être privilégié pour éviter la dissémination et pouvoir rassembler à terme un maximum de mercure dans un stockage spécifique
- Il existe des sociétés qui proposent des prestations en ce sens.

→**Mais le vrai problème aujourd'hui est double**

- **la complexité d'un procédé de distillation** sur des déchets à des faibles teneurs en mercure
- **Les grosses quantités à traiter.** Ce qui soulève la question de la taille des installations qui sont crédibles dans ce type de procédé.

→Pour les déchets contenant encore du mercure et dirigé en décharge, se pose, d'une manière générale, **le problème de stabilité des composés dans les conditions de décharge** qui sera abordé dans la suite de cette étude.

### 3.3.4. Inventaire des déchets mercuriels

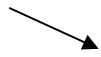
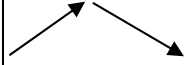
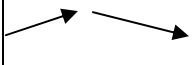
déchet	spéciation Hg	formule/ symbole	Etat	gisement potentiel de déchets (t)	quantité Hg (t)	modalité d'élimination	Evolution du gisement	
Charbons actifs soufrés	sulfure mercurique	HgS	Solide	400 à 800 tonnes	8 à 120 kg (20 à 150 mg/kg)	Distillation sous vide, stockage classe 1 ou incinération		Suivant l'activité de la production de chlore selon le procédé à cathode de mercure, ces déchets sont voués à disparaître au fur et à mesure du remplacement des cellules ; Il peut être prévu que de tels déchets soient produits par une activité interne de traitement de terres polluées au mercure, même après le remplacement des cellules
déchets de démolition contenant du mercure	mercure métallique et autres	Hg°	-	<b>240 000</b> à <b>400 000</b>	2 à 140*t (10 à 400 mg/kg)	Distillation sous vide et/ou stockage classe 1		forte augmentation à moyen terme et diminution jusqu'à 0 à l'horizon 2020
Terres pollués	mercure métallique	Hg°		<b>100 000</b> à <b>500 000</b>	1 à 50 t* (10 à 100 mg/kg en moyenne)	Distillation et/ou stockage classe 1		Augmentation selon la nécessité de dépolluer les sites (usage des sites et vulnérabilité des milieux) L'augmentation devrait rester relativement limitée tant qu'une solution de traitement adaptée n'aura pas été trouvée A plus long terme, ce gisement devrait disparaître

Tableau 6 - Inventaire des déchets mercuriels

\* avant distillation



L'évolution de ces gisements est décrite ci-après. Ces graphes présentent d'une manière schématique l'évolution prévisible des gisements de ces déchets mercuriels provenant du secteur de l'électrolyse de chlorures alcalins ainsi que de leur teneur en mercure. Les données chiffrées présentées dans ces graphes n'ont pour but que d'indiquer l'ordre de grandeur de ces gisements :

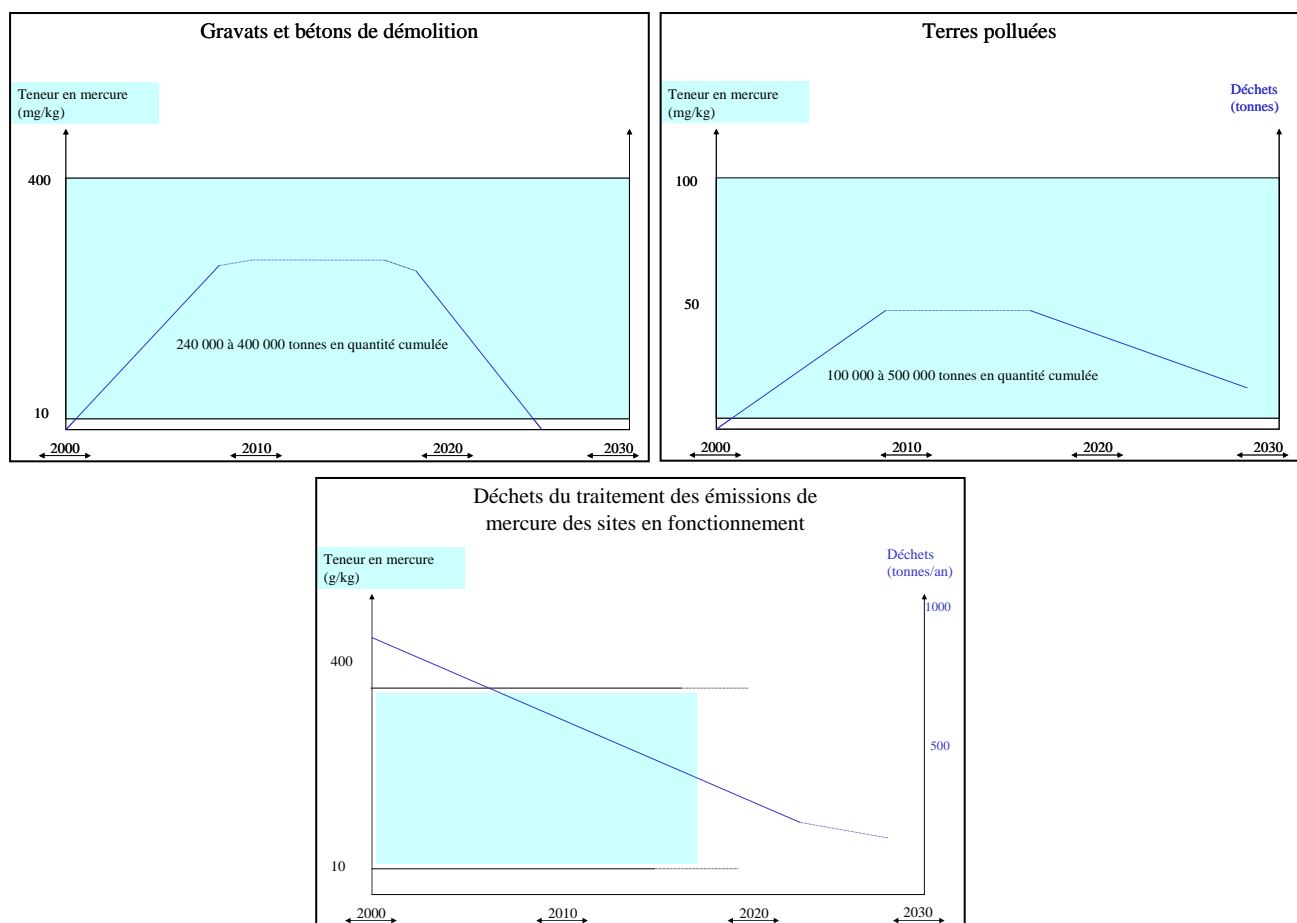


Figure 3 : évolution des gisements de déchets mercuriels

### Gravats de démolition

Le gisement de déchets de démolition des installations de production de chlore par électrolyse à cathode de mercure est estimé globalement **entre 240 et 400 000 tonnes**. Son évolution dépend des modalités d'application de la réglementation et des difficultés techniques rencontrées lors du démantèlement des installations à cathode de mercure. C'est pourquoi on estime que le gisement pourrait évoluer de manière croissante au cours des dix prochaines années, et qu'il s'épuiserait par la suite. Ces déchets peuvent contenir une large gamme de teneurs en mercure. Aucune évolution de cette teneur n'est envisagée.

### Terres polluées

Le gisement de terres polluées excavées en vue d'un traitement de démercuration est dépendant d'une part des conditions locales qui pourront imposer la dépollution du site en fonction de la compatibilité des sources éventuelles de mercure dans les sols avec un état acceptable des milieux liés au site, et d'autre part des solutions techniques disponibles pour éventuellement traiter la pollution sur le site. L'évolution de ce gisement n'est pas directement liée au rythme de la transition des technologies de production de chlore. Ce gisement, à terme devrait disparaître.

### Déchets du traitement des émissions de mercure des sites en fonctionnement

Le gisement de déchets mercuriels liés au fonctionnement des sites de production de chlore à cathode de mercure doit suivre en toute logique l'évolution de cette activité et tendre par conséquent vers 0 à l'échéance 2020. Il est toutefois prévisible que des déchets du même type (en particulier des charbons actifs) continuent à être produits du fait d'activités internes de dépollution des terres du site.

### 3.4. Gisement de déchets mercuriels provenant de l'industrie de la combustion

Pour définir le gisement de déchets mercuriels en provenance de la combustion, une démarche en deux étapes a été adoptée :

1. l'identification des secteurs d'activité industrielle de la combustion susceptibles de produire des déchets mercuriels ;
2. l'analyse sur la base des bilans en mercure de la quantité de mercure susceptible d'être présente dans les déchets de chacun de ces secteurs industriels.

Les principaux résultats de cette démarche sont présentés dans ce chapitre. Le détail de chacune des approches figure en Annexe 14.

Les émissions européennes provenant de la combustion comptent pour plus de la moitié des émissions anthropiques

Ceci tient au fait que les charbons contiennent du mercure. Certes ce sont des teneurs faibles, mais ce sont des volumes énormes.

Par ailleurs, la fabrication de ciment, la production secondaire d'acier, et l'élimination de déchets sont aussi des sources d'émissions importantes qui se comparent à la production de chlore par l'électrolyse à cathode de mercure.

En consultant le site du registre français des émissions polluantes [26] sur tous les établissements émettant du mercure on trouve un total d'environ 4 tonnes par an.

On retrouve (à l'image des autres pays de l'Union) les gros contributeurs suivants :

- Combustion
- Ciment
- Sidérurgie
- Non ferreux
- Chlore
- Elimination de déchets

Nous avons dans précédent chapitre abordé le cas de l'industrie chimique et du chlore, nous faisons ici la revue de toutes les sources dues à la combustion :

- Incinération d'Ordures Ménagères
- Sidérurgie, métallurgie et coke
- Energie
- Ciments et chaux

#### 3.4.1. Incinération d'Ordures Ménagères

Si on se réfère aux statistiques nationales présentées par le Syndicat national du traitement et de la Valorisation des Déchets Urbains et assimilés sur son site internet [27], une soixantaine de stations **émettent globalement 1 à 2 t de mercure. L'inventaire des émissions sectorielles de polluants atmosphériques en France publié par le CITEPA fait état d'une émission de 1.3 t de mercure du fait de l'incinération d'ordures ménagères avec récupération d'énergie [39]**

En fait, on incinère 12 Mt d'OM dans 123 incinérateurs dont plus de 80 de plus que 6 t/h

Ces 12 Mt d'OM contenant en moyenne 1 à 3 g/t de mercure. Cela génère une émission de 1 à 3 x 12 t de mercure. Ce calcul est confirmé par le rapport de l'OPECST sur les effets des métaux lourds sur la santé et l'environnement [28]

On retrouve dans les statistiques de l'IREP environ 150 à 300 000 tonnes de déchets selon les proportions connues. Le bilan 2004 de l'ADEME sur le traitement des ordures ménagères (ITOM) estime le gisement annuel de REFIOM à 382 kt [29]. Aucune mention n'est faite du mercure.

On constate aussi que le système qui doit être mis en place majoritairement, l'adsorption sur charbon actif, conduit à des déchets en quantité croissante passant de 50 à 90 tonnes entre 2003 à 2004.

Compte tenu du problème des dioxines, le système majoritairement en place est l'adsorption sur charbon actif.

En traitement des gaz, on peut adsorber 13% de Hg sur un charbon imprégné à 3% de S avec un rendement de 99,9%.

Sous réserve de compatibilité avec la problématique de l'adsorption des dioxines, on peut penser à des rendements de 50 à 90% et des taux d'adsorption du niveau du 1%.

→ Cela peut conduire à des déchets qui peuvent être très concentrés et donc on serait ramené au cas d'autres déchets concentrés en mercure faisant l'objet d'une distillation avant stabilisation et stockage en centre de classe I.

### 3.4.2. Sidérurgie, métallurgie et coke

En France, selon les statistiques de l'IREP (Annexe 10) l'émission d'Hg serait autour de 500-1000 kg.

**L'inventaire des émissions sectorielles de polluants atmosphériques en France publié par le CITEPA [39] fait état d'une émission de 300 kg de mercure par la métallurgie des métaux ferreux.**

Si on produit 14 millions de tonnes d'acier par la voie traditionnelle, et que l'on consomme 0,75 t de charbon par tonne d'acier, cela fait 11 millions de tonnes de charbon soit 1,7 t de Hg.

→ Cela voudrait dire que 0.7 à 1.2 t d'Hg est piégé dans des déchets.

Par contre on ne trouve aucune trace de déchets contenant du mercure

### 3.4.3. Energie: Centrales thermiques et électriques

Selon les statistiques de l'IREP (annexe 11), ces centrales émettraient environ 0.8 à 1 t de mercure.

**L'inventaire des émissions sectorielles de polluants atmosphériques en France publié par le CITEPA [39] fait état d'une émission de 3.5 t de mercure par le secteur de la transformation d'énergie (hors UIOM avec récupération d'énergie) dont 3.1 t par la seule activité de production d'électricité.**

En 1999 on utilisait 11 Mt de charbon pour la production d'énergie, cela correspond à 1,7 t de mercure.

Il y a donc de toute évidence 0.7 à 0.9 t de mercure dans des déchets

Pourtant d'après nos premiers calculs, on retrouve une émission inférieure à 0.05 mg /Nm<sup>3</sup> sans traitement des fumées

Par contre on ne trouve aucune trace de déchets contenant du mercure

→ Déchets à surveiller de plus près, d'autant que les concurrents d'EDF vont construire de nouvelles centrales thermiques

### 3.4.4. Ciments et chaux

En se référant à la publication de l'IREP (annexe 12) on constate une émission de l'ordre de 300 à 500 kg/an de mercure dans l'air. **L'inventaire des émissions sectorielles de polluants atmosphériques en France publié par le CITEPA [39] fait état d'une émission de 700 kg de mercure par le secteur de la production de minéraux non métalliques et de matériaux de construction.**

En France, cette industrie, pour une production de 20 Mt de clinker, pourrait être à l'origine de 400 kg à 12 000 kg de mercure.

En se ramenant à la norme de 0.05 mg/Nm<sup>3</sup>, on peut émettre 2000 kg de mercure.

→ Il existe un décalage potentiel entre le produit et le mercure émis qui est entre 0 et 11.5 tonnes

→ En revanche nous n'avons trouvé aucune trace de l'existence de déchets contenant du mercure ou des métaux lourds sur charbon actif.

Nous avons vérifié sur le cas de Lafarge ciments Saint-Pierre la Cour, qu'en sortie on avait environ 0.03mg/Nm<sup>3</sup>

→ Dans le cas de la chaux où le seul traitement est celui des poussières ce problème ne semble pas être pris en compte

→ Dans ces trois derniers cas on trouve un décalage entre le mercure émis et le mercure produit, mais nous n'avons pas trouvé trace de déchets correspondants.

Pourtant, selon la Circulaire du 13 juillet 2004 relative aux Installations classées : Stratégie de maîtrise et de réduction des émissions atmosphériques toxiques pour la santé, cette industrie et notamment les chapitres suivants sont en évaluation pour abaisser les émissions:

- Les installations de combustion notamment celles qui brûlent des combustibles solides ou liquide,
- L'industrie des métaux non ferreux,
- L'industrie sidérurgique.

Dans le cadre de cette circulaire, et en particulier sur le mercure, les objectifs de réduction sont les suivants :

Pour les installations de combustion (secteurs qui disposent des données les plus fiables qui restent à consolider par les campagnes de mesures à l'émission), l'ensemble des mesures à mettre en œuvre au titre de l'arrêté ministériel du 30 juillet 2003 permet **de fixer un objectif de réduction de 25 % des émissions de mercure des Grandes Installations de Combustion en 2010.**

Concernant les autres secteurs industriels les objectifs de réduction pour les émissions de mercure dans l'air seront fixés au plus tard en 2006 au vu des résultats des campagnes de mesure à l'émission et des propositions formulées par les exploitants des installations concernés.

Selon la valeur de l'émission de mercure en sortie, les exploitants devront prévoir (ou non) une installation d'abattement du Hg en sortie. La méthode recommandée est l'utilisation de charbon actif.

→ Les déchets éventuels sont à surveiller de plus près

Industrie	Production totale Hg (t)	Emission Hg dans l'air (t)	Quantité Hg dans les déchets(t)	Teneur en Hg des déchets	Quantité de déchets
Traitement des déchets	22	1 à 2	18 à 19	50 mg/kg	380 kt
Sidérurgie, métallurgie et coke	1.7+	0.5 à 1	0.7 à 1.2	50 à 100 mg/kg	12 à 14 kt
Centrale thermique et électriques	1.7+	0.8 à 1	0.7 à 0.9	50 à 100 mg/kg	9 à 14 kt
Ciments et chaux	0,4 à 12	0.5	0 à 11.5	50 à 100 mg/kg	0 à 230 kt

Tableau 7 - Emissions de mercure des principaux secteurs de la combustion

Le principal protagoniste est le traitement de déchets, suivent le ciment et les deux activités de combustion.

Si l'objectif fixé par l'arrêté du 30 juillet 2003 de réduire les émissions de mercure des grandes installations de combustion de 25% en 2010 est atteint au moyen de dispositifs d'adsorption, le gisement de déchets prévisible à terme, pour une teneur de l'ordre de 50 à 100 mg/kg, serait :

<b>Industrie</b>	<b>Hg produit (t)</b>	<b>Emission dans l'air (kg)</b>	<b>Mercure dans les déchets(t)</b>	<b>Teneur en Hg des déchets</b>	<b>Quantité de déchets</b>
Sidérurgie, métallurgie et coke	1.7+	375 à 750	0.9 à 1.3	50 à 100 mg/kg	13 à 18 kt
Centrale thermique et électriques	1.7+	600 à 750	0.9 à 1.1	50 à 100 mg/kg	11 à 18 kt
Ciments et chaux	0,4 à 12	375	0 à 11.625	50 à 100 mg/kg	0 à 230 kt

Tableau 8 - Emissions prévisibles de mercure des principaux secteurs de la combustion du fait de l'application de l'arrêté du 30 juillet 2003

L'application de l'arrêté du 30 juillet 2003 ne semble pas avoir d'impact significatif sur la production de déchets mercuriels issus du traitement des fumées de la fabrication de ciment et de chaux.

### 3.5. Détermination de la spéciation du mercure à l'issue de procédés de combustion

#### 3.5.1. Introduction

La pression partielle du Hg est faible à température ordinaire. A 20°C, elle est de l'ordre de 1,68 µbar ou 14 mg/Nm<sup>3</sup>. C'est pour cela qu'il a été très utilisé en chimie, dans les thermomètres, etc... Dans le contexte actuel, elle est très forte puisqu'elle est très supérieure aux concentrations dans l'air considérées comme tolérables par l'homme: lors d'une exposition occasionnelle (0,05 mg/m<sup>3</sup>) ou permanente (0,015 mg/m<sup>3</sup>). Cette dernière est faible à température ordinaire mais croît rapidement avec la température. C'est essentiellement le cas de HgCl<sub>2</sub>.

Il ressort qu'à haute température les espèces en présence seront le Hg° (Teb = 357°C) , le HgCl<sub>2</sub> (Teb = 302°C) et éventuellement le HgO (Teb = 400°C).

quel

En sortie de combustion, on trouvera :

- des effluents gazeux c'est-à-dire des espèces mercurielles sous forme gazeuse,
- du Hg sous forme de mercure dit particulaire,
- des cendres volantes ou des poussières contenant éventuellement des espèces mercurielles.

##### 3.5.1.1. Effluents gazeux

Les composés mercuriels vont être de deux types :

- Du mercure Hg° sous forme vapeur qui va se former à haute température soit par vaporisation soit par décomposition des espèces oxydées. A 1000°C, il n'y a que du Hg°.
- Des espèces oxydées qui vont se former au refroidissement.

L'espèce principale est le HgCl<sub>2</sub>. Sa formation relève de 3 équilibres dont deux sont linéairement indépendants et donc suffisants pour décrire le système :



La nature des espèces chlorées et leur teneur sont donc des paramètres très importants. Le troisième équilibre, l'équilibre de Deacon, est de premier ordre. En effet la chloration directe est trois fois plus rapide que la chloration par HCl. La formation de Cl<sub>2</sub> est favorisée par les basses températures et par les grandes vitesses de refroidissement.

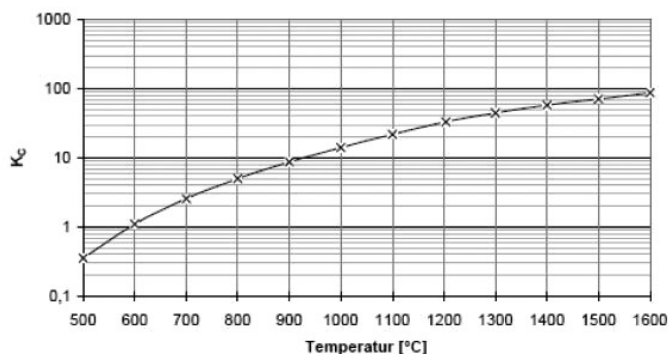


Figure 4 : Temperaturabhängigkeit des DEACON-Gleichgewichts [Hoquel 2002].

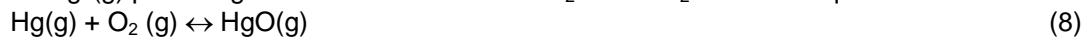
Elle est évidemment favorisée par les fortes pressions partielles d'oxygène et les faibles pressions partielles d'eau.

A cet égard d'autres réactions doivent être signalées :



On reviendra sur ces équilibres quand on abordera l'effet des compositions de gaz et des compositions des cendres ou neutralisants.

Le  $\text{Hg}^\circ(\text{g})$  peut réagir dans les fumées avec l' $\text{O}_2$  et le  $\text{NO}_2$  selon les équilibres suivants :



La réaction avec  $\text{NO}_2$  est beaucoup plus lente que celle avec le chlore. Elle reste une réaction peu importante dans le système. Les réactions avec  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$  n'ont pas été observées en phase homogène.

### 3.5.1.2. Espèces particulières

La présence d'espèces particulières est beaucoup du au fait de la combustion des charbons. Elle est loin d'être négligeable. Il a été démontré que la teneur en particules est très liée à la teneur en chlore comme le montre la Figure 5.

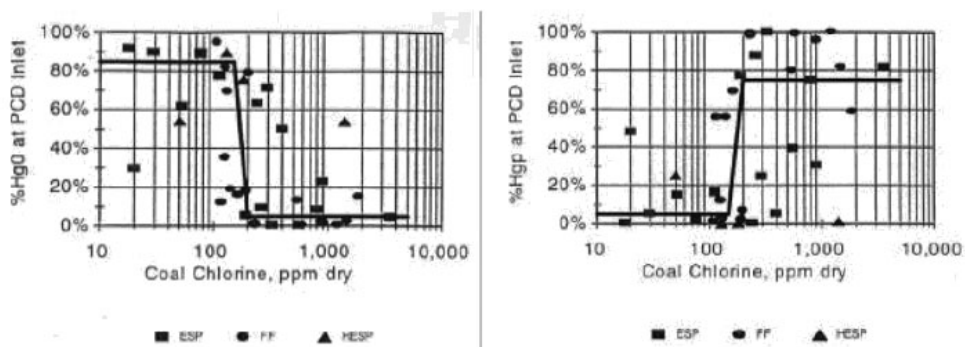


Figure 5 : *Anteil von gasförmigem  $\text{Hg}^0(\text{g})$  bzw. partikelgebundenem  $\text{Hg}(\text{p})$  Quecksilber in Abhängigkeit des Cl-Gehaltes der Einsatzkohle [SENIOR 2000-1].*

### 3.5.1.3. Effet des outils de traitement des gaz

Comme on l'a démontré plus haut, les espèces mercurielles sont soit du  $\text{Hg}^\circ$  soit des espèces oxydées et principalement de  $\text{HgCl}_2$ . On peut distinguer les procédés de traitement humide et les procédés de traitement à sec. En ce qui concerne les premiers, le  $\text{Hg}^\circ$  n'est pas soluble et ne sera pas retenu. Par contre le  $\text{HgCl}_2$  qui est très soluble sera retenu. En ce qui concerne les seconds, s'il s'agit d'injection de chaux, on aura le même scénario. Ce sera aussi le cas sur certaines cendres volantes. Par contre s'il s'agit de système d'adsorption sur charbon actif, se sera le contraire ; le  $\text{Hg}^\circ$  sera retenu mais pas le  $\text{HgCl}_2$ . La possibilité des catalyseurs de SCR de réduire ou d'oxyder les espèces mercurielles doit être considérée dans l'abattement de la teneur en mercure.

### 3.5.1.4. Vitesse de refroidissement et temps de séjour

Les vitesses de refroidissement mesurées en °K/s sont comprises entre 5 à 10000. De même les temps de séjour des gaz sont très faibles. On donne dans la figure suivante une idée des températures du four à la cheminée.

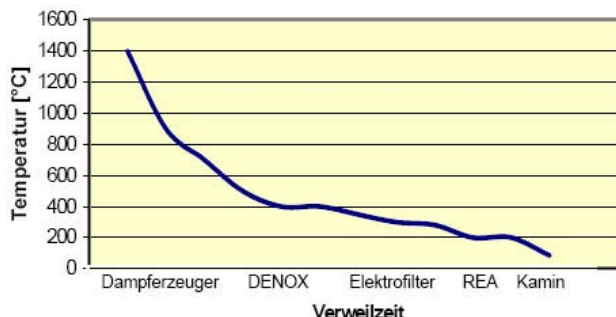


Figure 6 : *Rauchgastemperaturprofil während der Rauchgasreinigung eines Kohlekraftwerkes* [ENERGIEWELTEN 2005].

Vu les faibles temps de séjour et les faibles concentrations en mercure, les équilibres thermodynamiques entre le chlore, le mercure et ses composés sont incomplètement atteints. Ceci explique qu'il y aura plus de Hg° à la cheminée que le prédisent les calculs.

### 3.5.1.5. Traitements des poussières

Au cours du refroidissement des gaz effluents, les autres composants vont intervenir dans la formation des composés oxydés du mercure ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgSO}_4$ ). Ces derniers vont passer en dessous de leur point d'ébullition et vont donc se condenser ; les premières surfaces de condensation sont bien sur les particules de cendres volantes avec lesquelles elles sont en contact intensif. Les autres surfaces sont les parois froides (échangeurs électrofiltres, etc...). Le mercure peut se désorber des charbons actifs purs. Sur le trajet aval, les gaz vont rencontrer des particules de charbon actif et de chaux qui sont mis en place pour traiter les dioxines et furanes et les effluents acides. Le charbon actif s'il est pur n'adsorbe plus le mercure au-delà de 140°C ; le  $\text{HgCl}_2$  n'est de toute façon pas adsorbé. Les charbons actifs sont traités avec du soufre (8 à 10 %), ce qui permet une meilleure fixation et à plus haute température. Il peut y avoir sous l'effet des effluents acides une oxydation du soufre en  $\text{SO}_4$  et formation de sulfate à partir de mercure  $\text{Hg}^\circ$ . Le  $\text{HgCl}_2$  ne peut réagir avec le  $\text{HgSO}_4$  mais peut se dissoudre dans l'acide sulfurique. Le rendement de C/Hg en masse est entre 500 et 8500.



### 3.5.2. Modélisation du comportement du mercure dans les fumées

Nous avons repris la modélisation faite par Acuna-Acaro *et al* [40] sur la base des équilibres précités selon deux hypothèses en milieu homogène et en présence de particules solides

#### 3.5.2.1. Modélisation en milieu homogène



Figure 7 : *Standardrauchgas (SRG) Berechnungsablauf.*

Dans cette modélisation théorique, on prend en compte la contribution des gaz pouvant exister. Ceci est illustré dans la figure supra. Dans l'hypothèse du cas classique d'une centrale au charbon :

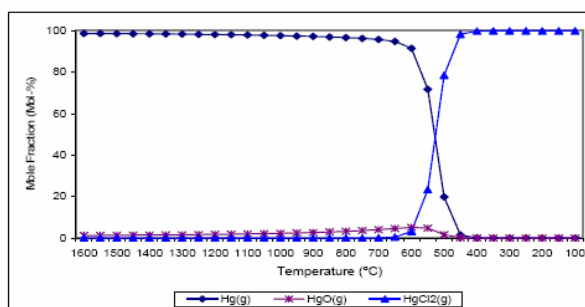


Figure 8 : *Quecksilberspezies-Verteilung bei der SFG-Zusammensetzung - Standardverhalten.*

On constate la formation de  $HgCl_2$  jusqu'à 500°C et ensuite, il se forme  $Hg^0$ . La formation de  $HgO$  est négligeable. Entre 1100 et 1600°C il n'y a aucune variation et les autres diagrammes s'arrêteront à 1100°C.

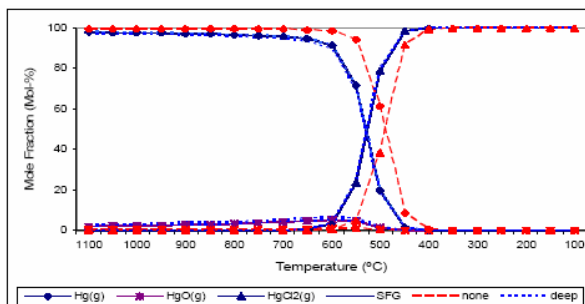


Figure 9 : *Quecksilberspezies-Verteilung bei Variation der O2(g) Konzentration von Null (none) zum doppelten Maximum (deep) - Vergleich mit SFG.*

En doublant la concentration en oxygène on décale le croisement des courbes de 50°C vers des températures supérieures. Ceci n'a aucune incidence sur la formation de HgO.

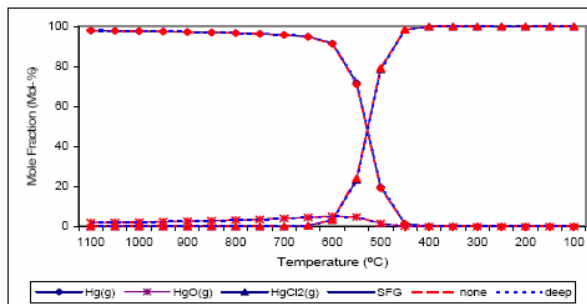


Figure 10 : Quecksilberspezies-Verteilung bei gleichzeitiger Variation von  $CO_2(g)$ ,  $NO(g)$ ,  $SO_2(g)$ ,  $CO(g)$ ,  $NO_2(g)$ ,  $H_2(g)$ ,  $SO_3(g)$ ,  $H_2S(g)$ , und  $COS(g)$  von Null auf das doppelte Maximum - Vergleich mit SFG.

L'effet d'une concentration en  $CO_2$ ,  $NO$ ,  $SO_2$ ,  $CO$ ,  $NO_2$ ,  $H_2$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ ,  $COS$  est pratiquement insignifiant.

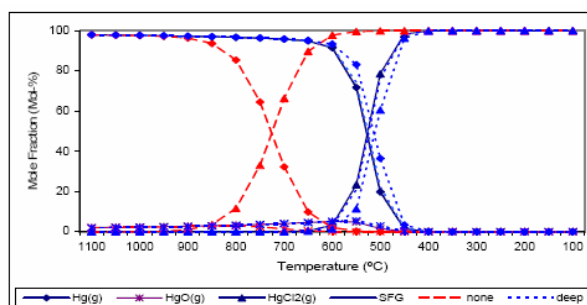


Figure 11 : Quecksilberspezies-Verteilung bei Abwesenheit und der doppelten Maximalkonzentration von  $H_2O(g)$ .

Par contre, comme le montre cette figure, la  $p_{H_2O}$  a une influence considérable. En l'absence d' $H_2O$ , l'oxydation du mercure est décalée de 200°C. Dès que l'on dépasse quelques %, on revient autour de 500°C.

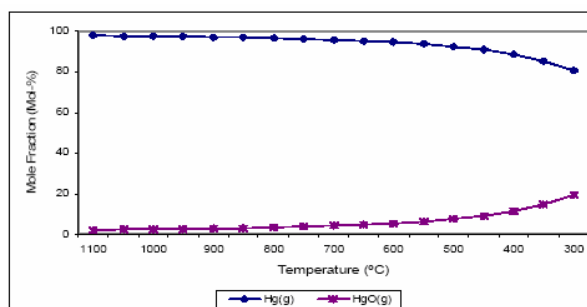


Figure 12 : Quecksilberspezies-Verteilung bei Abwesenheit von Chlor basierend auf der SFG-Zusammensetzung.

L'influence du Cl a été soulignée depuis le début. En l'absence de chlore, il ne se forme évidemment pas de  $HgCl_2$ . Il se forme majoritairement du  $Hg^0$  sur tout le domaine et un peu de  $HgO$  aux basses températures.

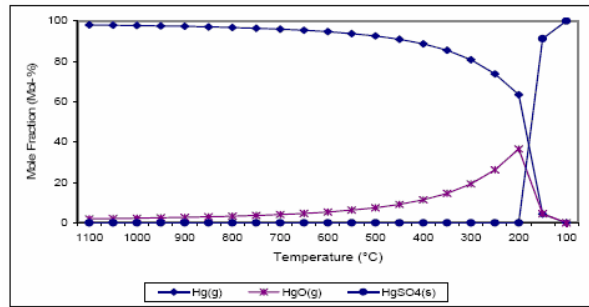


Figure 13 : Quecksilberspezies-Verteilung bei Abwesenheit von Chlor basierend auf der SFGA-Zusammensetzung.

En l'absence de Cl et en présence de soufre en conditions oxydantes, il peut se former en dessous de 200°C du HgSO<sub>4</sub> (s). Si on prend en compte les perturbations qui peuvent venir du SCR, on constate plusieurs choses : en milieu anhydre, l'ammoniac inhibe la formation de HgCl<sub>2</sub> selon la réaction :

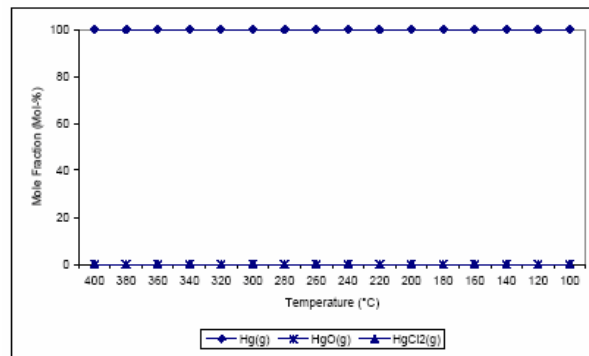
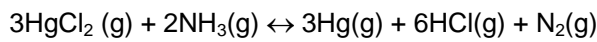


Figure 14 : Quecksilberspezies-Verteilung für das System Hg/HgO/HgCl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> bei 400°C.

Si on considère qu'il y a du NO, plus le rapport NH<sub>3</sub>/NO est faible, plus élevé est l'équilibre Hg/ HgCl<sub>2</sub>. Par contre si on prend en compte la pression partielle d'eau, ce rapport n'a aucune influence sur cet équilibre.

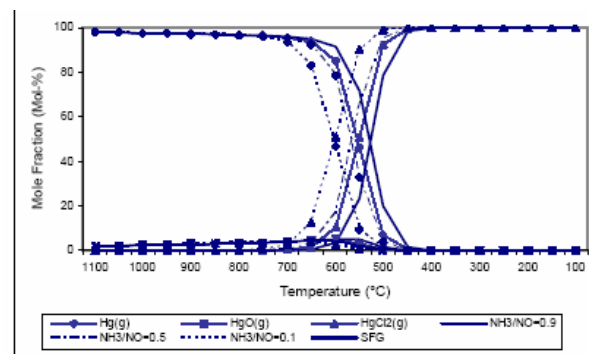


Figure 15 : Quecksilberspezies-Verteilung für das System Hg/Cl/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/NO/NO<sub>2</sub> plus NH<sub>3</sub> als Zweitstrom bei 400°C bei verschiedenen NH<sub>3</sub>/NO Verhältnissen.

### 3.5.2.2. Effet des particules solides

Si on s'intéresse à la nature chimique des constituants des poussières et des cendres volantes, on trouve un certain nombre de résultats intéressants. On constitue des flux de mercure contenant majoritairement du  $\text{HgCl}_2$  ou du  $\text{Hg}^0$ .

	O <sub>2</sub> [Vol-%]	H <sub>2</sub> O [Vol-%]	HCl [mg/m <sup>3</sup> ]	SO <sub>2</sub> [ppm]	N <sub>2</sub>	Hg(g) [µg/m <sup>3</sup> ]	HgCl <sub>2</sub> /Hg [%]
Gas 1	10,5	9,4	200	0	balance	30	> 95
Gas 2	10,5	9,4	100	0	balance	30	> 95
Gas 3	10,5	11,1	100	250	balance	30	> 95
Gas 4	10,5	9,4	10	0	balance	30	> 95
Gas 5	10,5	8,9	100	0	balance	30	0-5
Gas 6	10,5	9,4	10	0	balance	30	0-5

Tableau 9 - Untersuchte Flugstaubkomponenten

Si on ajoute de la chaux dans un gaz riche en  $\text{HgCl}_2$ , on constate d'abord un flux de sortie de mercure nul du fait d'une fixation du gaz sur la chaux et ensuite, on revient assez rapidement à une valeur proche du flux d'entrée.

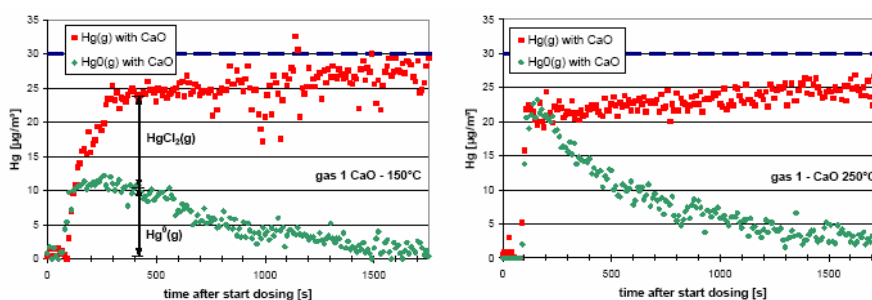


Figure 16 : *Verlauf der Quecksilberkonzentrationen bei verschiedenen Temperaturen.*

Au début il y a formation de  $\text{Hg}^0$  et ensuite on revient à un flux de sortie constitué essentiellement de  $\text{HgCl}_2$ . Ceci veut dire que tant qu'il y a des sites disponibles la chaux fixe le mercure et réduit le  $\text{HgCl}_2$ . Cette réduction est plus forte à 250°C qu'à 150°C. Les auteurs ont comparé pour 6 oxydes : CaO, MgO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dans l'intervalle de temps de 100 à 300 secondes, il a été mesuré :

- La quantité de mercure réduit
- La capacité d'adsorption du mercure
- La capacité d'oxydation du mercure

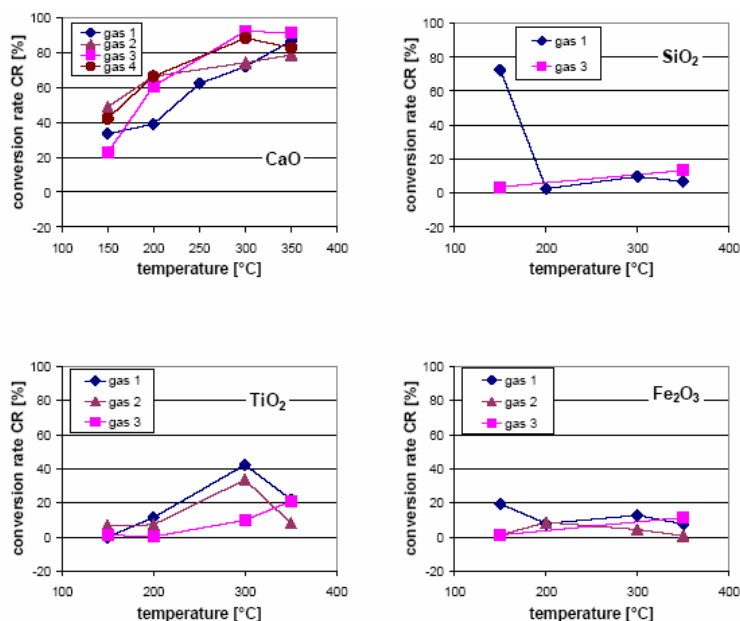


Figure 17 : *CR in Abhängigkeit von Temperatur und Gaszusammensetzung für verschiedene Flugstaubkomponenten.*

On voit qu'en fonction de la température croissante, le CaO peut réduire jusqu'à 100 % du flux à partir de 300°C. Si l'on regarde la capacité d'absorption :

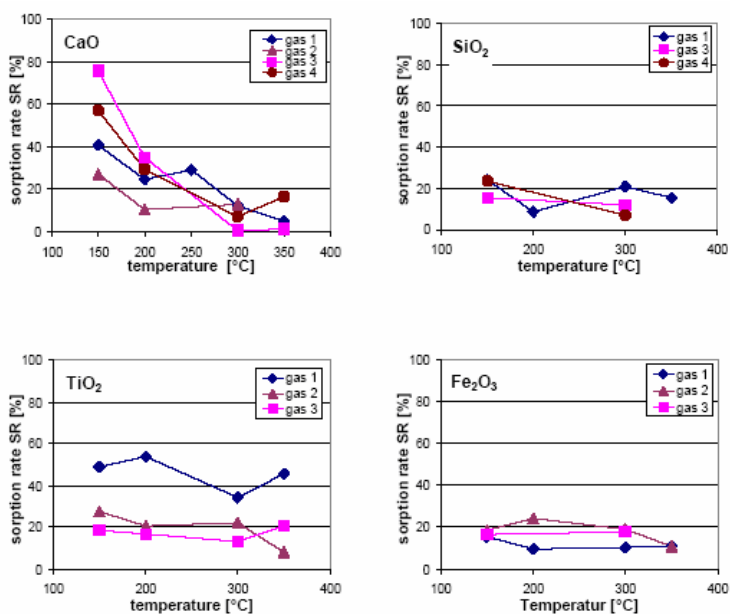


Figure 18 : *Quecksilbersorption in Abhängigkeit von Temperatur und Gaszusammensetzung für verschiedene Flugstaubkomponenten - ionisches Quecksilber.*

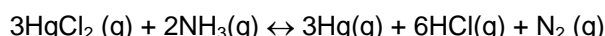
On constate que l'absorption est inversement proportionnelle à la température. S'agissant de la chaux, on conclue que la capacité de réduction est inversement proportionnelle à la capacité d'absorption. Cette étude que nous ne reprendrons pas en détail permet de conclure qu'il y a deux sortes d'oxydes : les oxydes "basiques" MgO, CaO et TiO<sub>2</sub> et les oxydes "acides" Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>.

Les premiers et notamment la chaux et la magnésie sont capables de réduire les espèces mercurielles en Hg<sup>0</sup>, et sont capables d'adsorber du HgCl<sub>2</sub>. Par contre il n'a pu être montré que les seconds avaient la possibilité d'adsorber du HgCl<sub>2</sub> et celle d'accélérer l'oxydation. Pourtant dans la littérature, on trouve des auteurs qui parlent d'un effet du Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en matière d'oxydation.

### 3.5.3. Conclusion

En présence de chlore, il y a formation de  $\text{Hg}^\circ$  et de  $\text{HgCl}_2$ . La production de  $\text{HgO}$  est négligeable. Si on augmente la teneur en  $\text{O}_2$ , on décale l'équilibre  $\text{Hg}^\circ/\text{HgCl}_2$  vers des valeurs plus élevées. Si on augmente la pression de vapeur d'eau, on atteint assez vite une asymptote. Ceci est cohérent avec l'équilibre de Deacon. Ceci n'a aucune incidence sur le  $\text{HgO}$ . En atmosphère sèche, on décale la température d'oxydation du mercure de  $200^\circ\text{C}$  c'est-à-dire vers  $700^\circ\text{C}$ .

En l'absence de chlore, il ne se forme évidemment pas de  $\text{HgCl}_2$ . Il se forme majoritairement du  $\text{Hg}^\circ$  sur tout le domaine et un peu de  $\text{HgO}$  aux basses températures. En l'absence de Cl et en présence de soufre en conditions oxydantes, il peut se former en dessous de  $200^\circ\text{C}$  du  $\text{HgSO}_4(\text{s})$ . Si on prend en compte les perturbations qui peuvent venir du SCR, on constate plusieurs choses : en milieu anhydre, l'ammoniac inhibe la formation de  $\text{HgCl}_2$  selon la réaction :



Si on considère qu'il y a du NO, plus le rapport  $\text{NH}_3/\text{NO}$  est faible, plus élevé est l'équilibre  $\text{Hg} / \text{HgCl}_2$ . Par contre si on prend en compte la pression partielle d'eau, ce rapport n'a aucune influence sur cet équilibre.

Si on regarde l'effet de la nature chimique des poussières ou des cendres volantes on démontre qu'il y a deux sortes d'oxydes : les oxydes "basiques"  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{TiO}_2$  et les oxydes "acides"  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ . Les premiers et notamment la chaux et la magnésie sont capables de réduire les espèces mercurielles en  $\text{Hg}^\circ$ , et sont capables d'adsorber du  $\text{HgCl}_2$ . Les deux processus étant antinomiques. Le premier est favorisé par la température au contraire du second. Par contre il n'a pu être montré que les seconds avaient la possibilité d'adsorber du  $\text{HgCl}_2$  et celle d'accélérer l'oxydation. Pourtant dans la littérature on trouve des auteurs qui parlent d'un effet du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en matière d'oxydation.

Nous nous sommes appuyés sur la publication de la référence [40]. Par ailleurs, une série de références complètent bien cette analyse et apportent des précisions supplémentaires [41].

### 3.5.4. Inventaire des déchets mercuriels

déchet	spéciation Hg	formule/ symbole	Etat	Gisement potentiel de déchets (t)	quantité Hg (t)	modalité d'élimination	Evolution du gisement
REFIOM	Selon le traitement :  Chlorure mercurique (si présence de Cl et adsorption sur des oxydes alcalins CaO, MgO)  Mercure métallique (si adsorption sur charbon actif)  Sulfure mercurique (si adsorption sur CA sulfuré)	HgCl <sub>2</sub>	Sel soluble	382 kt (ITOM 2004)	0,4 à 20 t (1 à 50mg/kg)	Stabilisation et stockage en centre de classe 1	→ La tendance à l'augmentation de la teneur en mercure des REFIOM liée à l'amélioration du captage du mercure par les nouvelles techniques de traitement des fumées pourrait être compensée par la diminution de la teneur en mercure des OM, du fait de la limitation de mise sur le marché de produits contenant du mercure
Déchets mercuriels de la sidérurgie				12 à 14 kt ; à terme : 13 à 18 kt	0.7 à 1 t (50 - 100 mg/kg)		↗ L'application de l'arrêté ministériel du 30 juillet 2003 et de la circulaire du 13 juillet 2004 devrait conduire à une réduction des émissions de mercure des grandes installations de combustion, ce qui devrait se traduire par une augmentation du flux de mercure dans les déchets résultant du traitement de ces émissions
Déchets mercuriels de la production d'énergie		Hg <sup>0</sup>	Liquide adsorbé	9 à 14 kt à terme : 11 à 18 kt	0.7 à 1 t (50 - 100 mg/kg)		
Déchets mercuriels du ciment et de la chaux		HgS	Solide précipité	0 à 230 kt	0 à 11.5 t (50 - 100 mg/kg)		

Tableau 10 - Inventaire des déchets mercuriels

L'évolution de ces gisements est décrite ci-après. Ces projections résultent d'un calcul faisant apparaître une différence entre le mercure issu de la combustion des combustibles et le mercure émis à la cheminée :

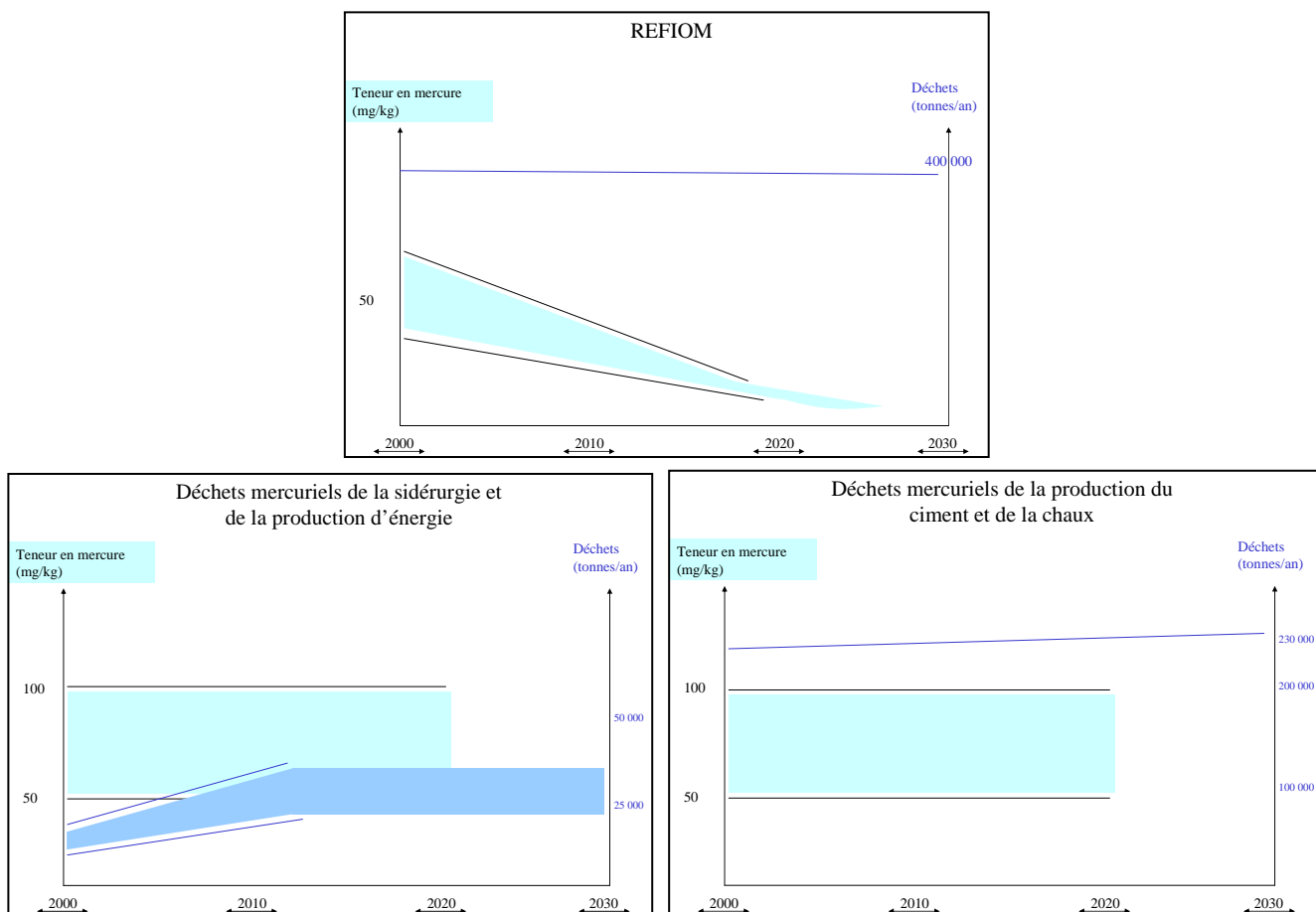


Figure 19 : évolution des gisements de déchets mercuriels provenant de l'industrie de la combustion

### REFIOM

L'évolution du gisement de REFIOM est associée à l'activité de l'incinération des déchets ménagers et assimilés, sachant que la plupart des travaux de mise en conformité de ces installations ont été réalisés ces deux dernières années, on peut considérer ce gisement comme relativement stable dans les années à venir. La teneur en mercure de ces REFIOM devrait quant à elle diminuer, compte tenu de l'évolution à la baisse de la teneur en mercure des produits mis sur le marché. Cette diminution doit tout de même être atténuée d'une part par la présence dans les OM de produits en fin de vie en provenance de pays non membres de l'Union Européenne et dont la législation sur le mercure pourrait être moins contraignante, et d'autre part par l'amélioration du taux de captage du mercure du fait de l'utilisation de charbon actif pour limiter l'émission de dioxines.

### Déchets mercuriels de la sidérurgie, de la production d'énergie

Les gisements de déchets mercuriels des grandes installations de combustion sont difficiles à identifier, l'application de la réglementation devrait toutefois entraîner une production accrue de déchets résultats du traitement des émissions de ces activités. Sauf à considérer une évolution de la technologie de traitement de ces émissions, la teneur en mercure de ces déchets ne devrait pas évoluer

### Déchets mercuriels de la production de ciment et de chaux

Ce gisement potentiellement très important qui ressort de calculs identiques aux précédents et des chiffres indiqués dans le Bref ciment et chaux n'a pas pu être mis en évidence dans le cadre de cette première phase d'étude. Des informations complémentaires sur ces gisements sont encore nécessaires.



### 3.6. Gisement de déchets mercuriels destinés au stockage de classe 1

D'après nos entretiens avec les principaux opérateurs du stockage de déchets dangereux, les déchets contenant du mercure et qui font l'objet d'une demande d'admission en centre de classe 1, contenant explicitement du mercure, sont principalement des terres polluées, et gravats de démolition notamment d'anciennes installations de production de chlore par électrolyse à cathode de mercure. La nature et le volume de ces déchets sont très variables selon les chantiers en cours et le potentiel difficilement quantifiable à ce jour. En référence à la classification du Décret du 18 avril 2002, ces déchets correspondent aux codes :

- 17 05 03\* Terres et cailloux contenant des substances dangereuses
- 17 09 01\* Déchets de construction et de démolition contenant du mercure (aucun gisement n'est répertorié sous ce code déchet dans IREP)

Ces déchets sont d'ailleurs pour une part à l'origine de l'étude. Leur teneur en mercure est très variable. Selon un « traiteur de déchets » interrogé par ALCIMED pour l'ADEME (étude d'identification de gisements de déchets industriels non traités ou posant des problèmes de traitement), « Il serait important au préalable d'effectuer une étape de **tri pour réduire ce volume** : tous les gravats ne sont pas contaminés. Un nettoyage à Très Haute Pression peut éliminer la couche de béton contaminée et réduire considérablement le volume à traiter ».

Les produits en fin de vie ne sont pas directement reçus en classe 1, mais les résidus générés par l'activité de valorisation de ces déchets y sont admis. On peut notamment citer les charbons actifs soufrés provenant d'installation de valorisation des lampes et tubes fluorescents. Ils sont contenus dans les filtres des machines et permettent le traitement des effluents gazeux dont la capture du mercure.

Les poudres distillées provenant de la valorisation des tubes sont également concernées par le stockage. Leur teneur en mercure résiduel serait de l'ordre du mg/kg MS à quelques dizaines.

Les déchets compris dans la liste suivante (19 01 : déchets de l'incinération ou de la pyrolyse de déchets) sont acceptés en classe 1 mais ne contiennent pas explicitement du mercure :

- 19 01 05\* gâteau de filtration provenant de l'épuration des fumées
- 19 01 07\* déchets secs de l'épuration des fumées
- 19 01 10\* charbon actif usé provenant de l'épuration des gaz de fumées
- 19 01 13\* cendres volantes contenant des substances dangereuses
- 19 01 15\* cendres sous chaudière contenant des substances dangereuses
- 19 01 17\* déchets de pyrolyse contenant des substances dangereuses

De l'avis des gestionnaires de centres de stockage interrogés, ces déchets ne constituent pas une problématique majeure en termes de teneur en mercure, considérant que la concentration en mercure de ces déchets est actuellement de 30 à 60 fois inférieure à la teneur estimée dans l'étude.

Nature de déchet	Gisement de déchet	Forme majoritaire de mercure	Teneur en mercure	Flux Hg	Mode de stockage
Gravats de démolition	240 à 400 000 t	Hg°	10 à 400 mg/kg	• 2 à 160 t (avant prétraitement)	• Vrac • Big bag • Stabilisé
Terres polluées	100 à 500 000 t	Hg°	10 à 100 mg/kg	• 10 à 50 t (avant prétraitement)	• Vrac • Big bag • Stabilisé
REFIOM • Gâteaux de filtration • REF secs • Cendres volantes • Charbons actifs d'UIOM	400 000T • 15 à 50 000 t/an • 50 à 120 000 t/an • 90 à 130 000 t/an	• HgCl <sub>2</sub> • Hg° ou HgCl <sub>2</sub> • Hg° ou HgCl <sub>2</sub> • Hg°	1* à 50 mg/kg • 20* à 750 mg/kg • 1* à 75 mg/kg • 1* à 30 mg/kg	0,4 à 20 t/an	Stabilisé
Autres REF et charbons actifs • Produits en fin de vie • Production de chlore • Sidérurgie • Production d'énergie • Ciment et chaux	qq t/an 400 à 600 t/an 130 000 t/an 110 000 t/an 0 à 230 000 t/an	HgS ou Hg°	50 à 100 mg/kg 20 à 100 mg/kg 50 à 100 mg/kg 50 à 100 mg/kg 50 à 100 mg/kg	qq kg/an 8 - 12kg/an 6 - 13 t/an 5 - 11 t/an 0 - 23 t/an (avant prétraitement)	• Big bag • Stabilisé
Poudres de tubes fluorescents démercurisées	280 t/an	Hg°	< 10 mg/kg	0,5t/an (avant prétraitement)	Big bag

\* Estimation d'un exploitant de centre de stockage (SITA FD)

\* Estimation d'exploitants de centre de stockage (SITA FD ; SECHE)

## **4. Evaluation théorique du comportement du mercure**

## 4.1. Généralités sur la chimie du mercure en solution

### 4.1.1. Introduction

L'atome de mercure (Hg) de numéro atomique 80 (masse atomique 200,59 g/mol) est un élément de transition du groupe IIB (colonne 12) situé sous le zinc et le cadmium dans la classification périodique des éléments. Sous sa forme pure, le mercure est un métal gris-blanc dense (13,58 g/cm<sup>3</sup>). Il compte sept isotopes stables et quatre instables. Il est le seul métal liquide à pression et température ambiantes. Sa tension de vapeur, quoique faible (14 mg/m<sup>3</sup> à 20°C), excède largement les concentrations moyennes de vapeurs de mercure tolérées dans l'air lors d'une exposition occasionnelle (0,05 mg/m<sup>3</sup>) ou permanente (0,015 mg/m<sup>3</sup>) de l'Homme à ce polluant.

Le mercure possède également d'autres propriétés uniques : une forte tension superficielle – le mercure ne "mouille" pas le verre – une faible résistance électrique, un coefficient de dilatation élevé et la capacité de se combiner avec les métaux dits nobles (or, argent, platine et palladium) pour former des amalgames. Ces caractéristiques en font un composé largement utilisé pour des applications industrielles, technologiques et médicales. Dans les sols, le mercure est souvent associé au soufre pour former le cinabre HgS qui constitue l'espèce mercurielle la plus abondante dans la croûte terrestre (60 ng/g). Le mercure est peu soluble dans l'eau. Sa solubilité est de 20 µg/litre à température ordinaire.

Le Hg a une faible électronégativité, elle est de 2 dans l'échelle de Pauling. Ceci explique certaines propriétés :

HgS, HgCl<sub>2</sub>, HgBr<sub>2</sub>, HgI<sub>2</sub> ont un caractère covalent marqué. Seul le fluorure est ionique.

Le HgCl<sub>2</sub> fond à 280°C et fondu il est isolant.

Il se forme très facilement des liaisons avec le carbone.

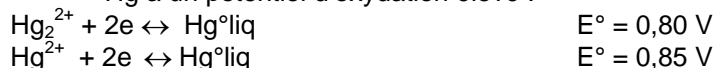
On peut former du HgS par réaction du soufre solide sur du mercure liquide.

La réaction  $\text{Hg}^{\circ} + \text{S} \rightarrow \text{HgS}$  est une réaction exothermique de  $\Delta G$  négatif, donc qui a lieu très facilement même à température ordinaire.

### 4.1.2. Composés du mercure en solution aqueuse

#### 4.1.2.1. Equilibres redox

Hg a un potentiel d'oxydation élevé :



Il faut des oxydants forts pour réaliser l'oxydation de Hg en Hg<sup>2+</sup>. A contrario, les cations mercuriques sont aisément réduits en mercure métallique. Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> a une fenêtre étroite d'existence, il ne peut être obtenu que par des oxydants ayant des potentiels de l'ordre de 0,8-0,85 V. Si on a un excès d'oxydant on forme Hg<sup>2+</sup>. Par contre s'il y a un déficit, on forme Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> car le mercure réduit le Hg<sup>2+</sup> selon l'équation de dismutation suivante:



Seuls les halogénures, nitrates, perchlorates et sulfates existent. Pas d'oxydes ni de sulfures :  $2\text{Hg}^{\circ} + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{HgS} + \text{Hg} + 2\text{H}^{\circ}$ .

Sauf conditions très oxydantes, l'espèce stable est le Hg<sup>0</sup>. Dans le temps les Hg<sup>2+</sup> se réduisent en Hg<sup>0</sup>.

#### 4.1.2.2. Hg<sup>0</sup>: Réaction avec les acides et les bases

La solubilité de Hg<sup>0</sup> dans l'eau est donnée pour 20 µg/litre c'est-à-dire  $1 \times 10^{-7}$  mol dm<sup>-3</sup>.

Le mercure métallique, contrairement à ses homologues le Zn et le Cd, ne se dissout pas dans les acides. La réaction suivante n'est pas possible thermodynamiquement, le ΔG° (ΔG° = -nFE°) est très positif :

$$2\text{H}^+ + \text{Hg}^0 \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{H}_2 \quad E^\circ = -0,851 \text{ V à pH} = 0$$

En milieu très réducteur (E = -2V) on peut avoir formation de l'espèce gazeuse HgH selon :

$$\text{Hg} + \text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{HgH gazeux} \quad E^\circ = -2,239 \text{ V.}$$

L'équilibre avec le Hg<sup>0</sup> s'écrit  $\text{Hg}^0 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Hg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e$ , avec  $E = 1,036 - 0,06 \text{ pH} + 0,03 \log [\text{Hg}(\text{OH})_2]$ . A pH 7, l'oxydation du mercure a lieu à partir de E = 0,6 V. A pH 14, l'oxydation du mercure a lieu à partir de E = 0,2 V. Cet équilibre est parallèle à celui de l'oxydation de l'eau et très proche numériquement. E = 1,20 - 0,06 pH. On retombe sur le fait que le Hg<sup>0</sup> sera difficilement oxydable.

#### 4.1.2.3. Complexation des ions Hg<sup>2+</sup>

Les ions Hg<sup>2+</sup> peuvent être complexés par de nombreux ligands minéraux et organiques comme le montre le tableau suivant tiré du rapport du BRGM 54676 :

Ligand	Formule	HgL		HgL <sub>2</sub>	
		Log K	T (°C) . I(M)	Log K	T (°C) . I (M)
Chlorure	Cl <sup>-</sup>	7.3	25, 0	14	25, 0
Carbonate	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	11.0	25, 0,5	-	-
Hydroxyde	OH <sup>-</sup>	10.6	25, 0	21.8	25, 0
Sulfate	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.3	25, 0,5	-	-
Bromure	Br <sup>-</sup>	9.1	25, 0,5	17.3	25, 0,5
Fluorure	F <sup>-</sup>	1.0	25, 0,5	-	-
Ammoniac	NH <sub>3</sub>	8.8	22, 2,0	17.4	22, 2,0
Sulfure	HS <sup>-</sup>	-	-	37.7	20, 10
Phosphate	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	9.5	25, 3,0	-	-
Acide acétique	CH <sub>3</sub> (COOH)	3.7	24, 0,1	8.4	25, 3,0
Acide citrique	HOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (COOH) <sub>3</sub>	10.9	25, 0,1	-	-
Acide nitrilotriacétique	N(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>3</sub>	14.3	25, 0,1	-	-
Acide éthylènedinitro- traacétique	(HOOCCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	21.5	25, 0,1	-	-
Cystéine <sup>2-</sup>	HSCH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COOH	14.4	25, 0,1	-	-
Glycine <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	10.3	25, 0,5	19.2	20, 0,5
Thiourée <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> NCSNH <sub>2</sub>	11.4	25, 0,5	22.1	25, 0,5
	HSCH <sub>2</sub> COOH	-	-	43.8	25, 1,0

Tableau 11 - Constantes de stabilité de complexes entre mercure et différents ligands inorganiques et organiques (Martell et al., 1998 ; Ravichandran, 1999).

## Hydrolyse

Les réactions d'hydrolyse sont contrôlées par les cinq équilibres suivants [42] :

Reaction	Constant	Evaluation
$\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HgOH}^+ + \text{H}^+$	$\log_{10} {}^*K_1^\circ = -3.40 \pm 0.08$ $\Delta\varepsilon = -(0.14 \pm 0.03) \text{ kg mol}^{-1}$	R
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	$\log_{10} {}^*\beta_2^\circ = -5.98 \pm 0.06^A$ $\Delta\varepsilon = -(0.14 \pm 0.03) \text{ kg mol}^{-1A}$ $\Delta_r H_m^\circ = (51.5 \pm 1.8) \text{ kJ mol}^{-1}$	R
$\text{Hg}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	$\log_{10} {}^*\beta_3^\circ = -20.8 \pm 0.3$	P
$\text{HgO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq})$	$\log_{10} K_{s2}^\circ = -3.61 \pm 0.09$ $\Delta_r H_m^\circ = (26.2 \pm 1.8) \text{ kJ mol}^{-1}$	R
$\text{HgO}(\text{s}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$\log_{10} {}^*K_{s0}^\circ = 2.37 \pm 0.08$ $\Delta_r H_m^\circ = -(25.3 \pm 0.2) \text{ kJ mol}^{-1}$	R

Tableau 12 - Réactions d'hydrolyse de  $\text{Hg}^{2+}$ .

Les ions  $\text{Hg}^{2+}$  sont acides. Ils s'hydrolysent d'abord en  $\text{HgOH}^+$  puis vers pH 4 en  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ . Cette dernière est donc une base très faible. A pH élevé, il y a formation de  $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$  (ou  $\text{HgO}_2\text{H}^-$ ). **Du fait de la formation de cette espèce anionique en milieu basique, l'oxyde de mercure est donc amphotère.**

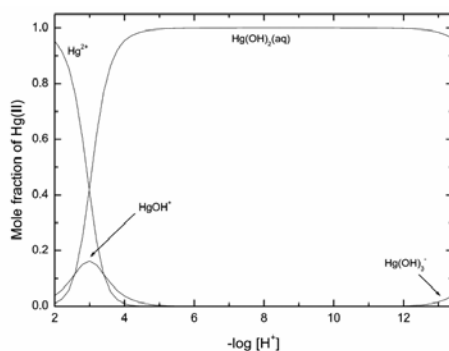
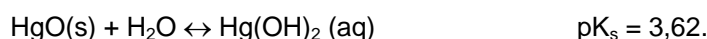


Figure 20 : Courbes de distribution des espèces hydroxylées de Hg(II). Ce diagramme est appliqué pour des concentrations en Hg(II)  $\leq 0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $I = 0 \text{ mol dm}^{-3}$ .

$\text{Hg}(\text{OH})_2$  est la phase dominante dans la zone pH 3 à pH 13. Il peut précipiter sous forme de HgO selon:



Dans sa zone d'existence, le HgO précipite pour une concentration de  $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq})$  supérieure à  $3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ . C'est-à-dire **60 mg/litre**. Dans des conditions environnementales, on trouvera la plupart du temps le mercure sous forme de  $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq})$ .

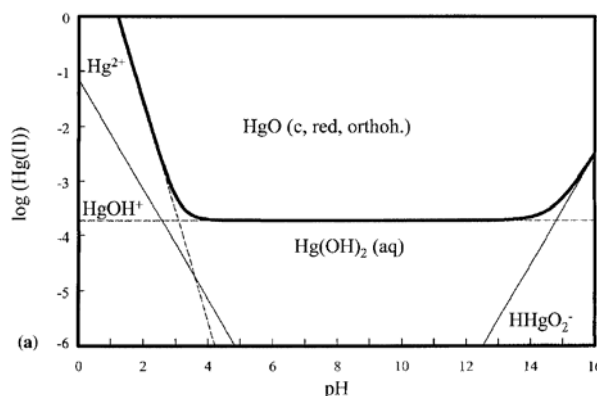
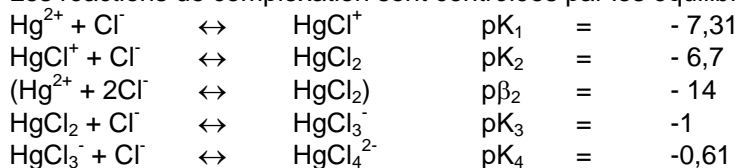


Figure 21 : Diagramme activité-pH des espèces mercuriques en équilibre avec HgO (c., red, orthoh.) à 298 K. HgO précipite pour des concentrations  $[\text{Hg}(\text{II})]_{\text{tot}} \geq 10^{-4} \text{ M}$ . [122]

### Réaction avec le chlorure [123]

Les réactions de complexation sont contrôlées par les équilibres suivants



Le chlorure est un complexant fort du mercure. En milieu acide (pH = 2), en fonction de la teneur en Cl<sup>-</sup> croissante, on a successivement HgCl<sup>+</sup>, HgCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>3</sub><sup>-</sup> et HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

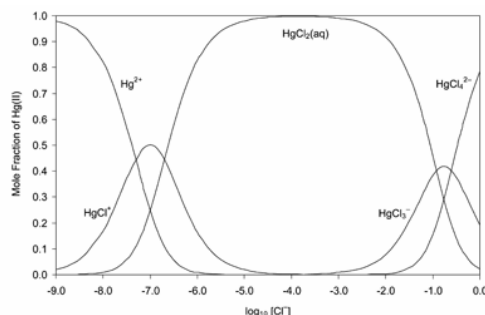


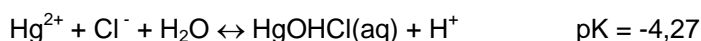
Figure 22 : *Courbes de distribution des espèces de chlorure de Hg(II) à pH < 2 ; I<sub>m</sub> = 0 mol kg<sup>-1</sup>.*

La phase HgCl<sub>2</sub> est la phase dominante dans la zone de pCl<sup>-</sup> de 1 à 7. Une solution 0,1 mol dm<sup>-3</sup> de HgCl<sub>2</sub> correspond à 0,0999 mol dm<sup>-3</sup> de HgCl<sub>2</sub> et 1,8 x 10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup> de [HgCl<sup>+</sup>] = [Cl<sup>-</sup>]. En milieu concentré et à concentration en chlorure élevée, c'est-à-dire dans la situation de régénération des cellules à cathode de mercure, la phase dominante est HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Le HgCl<sub>2</sub> est très soluble.



Il faut une concentration de 0,3 mol dm<sup>-3</sup> (au coefficient d'activité près) pour précipiter ce produit. Cela fait **60 g/litre**. Il faut noter que le chlorure mercurique est plutôt covalent, comme le bromure et l'iodure (seul le fluorure est franchement ionique). A faible concentration (entre pCl 2,5 à 3,5), en milieu neutre, entre pH 3 et 9, on doit prendre en considération l'hydroxychlorure HgOHCl qui est la phase dominante.



### Réaction avec les carbonates

En milieu basique, en **présence de CO<sub>2</sub>**, il y a formation d'un hydroxycarbonate soluble.

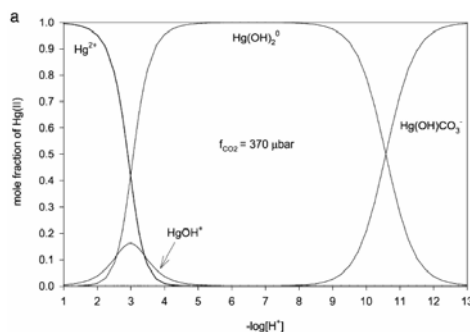


Figure 23 : *Courbes de distribution des espèces du système Hg<sup>2+</sup>-H<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub> ; I<sub>m</sub> = 0 mol dm<sup>-3</sup>, f<sub>CO2</sub> = 370 µbar. Ce diagramme est appliqué pour des concentrations en Hg(II) ≤ 0,01 mmol dm<sup>-3</sup>.*

### Réaction avec les phosphates [123]

En présence de **phosphates**, entre pH 1 et 8, la phase neutre  $\text{HgHPO}_4$  et la phase ionique  $\text{HgPO}_4^-$  existent.

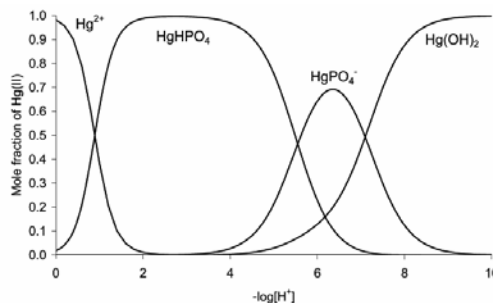


Figure 24 : Courbes de distribution des espèces du système  $\text{Hg}^{2+}\text{-H}^+\text{-PO}_4^{3-}$ . (concentrations totales  $[\text{Hg}^{2+}]_T = 5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  et  $[\text{PO}_4^{3-}]_T = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ).  $I_c = 3 \text{ mol dm}^{-3}$  ( $\text{NaClO}_4$ ).

Sous réserve d'atteindre le produit de solubilité, c'est-à-dire de dépasser des concentrations analytiques de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , il existe trois phases solides  $\text{HgHSO}_4$  en milieu acide,  $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$  en milieu neutre, et  $(\text{HgOH})_3\text{PO}_4$  en milieu légèrement basique.

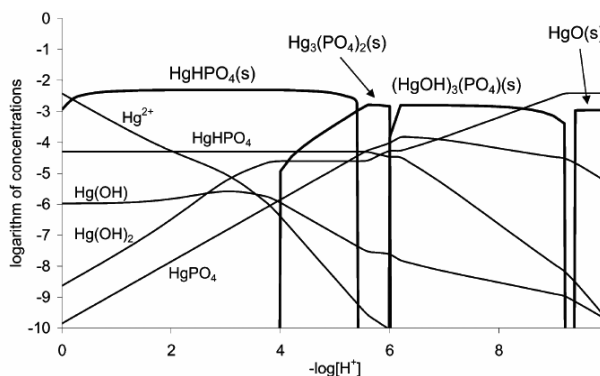
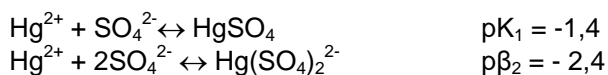


Figure 25 : Courbes de distribution des espèces du système  $\text{Hg}^{2+}\text{-H}^+\text{-PO}_4^{3-}$ . (concentrations totales  $[\text{Hg}^{2+}]_T = 5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  et  $[\text{PO}_4^{3-}]_T = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ).  $I_c = 3 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaClO}_4$ .

### Réaction avec les sulfates

En présence de **sulfates**, deux équilibres sont à considérer plutôt en milieu basique :





## Conclusion

Si on considère la coexistence de ces anions, on voit qu'à ces faibles concentrations seuls l'hydrolyse et les ions chlorures ont un réel effet complexant.

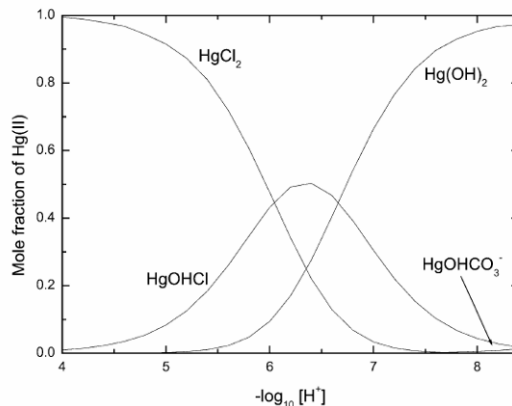


Figure 26 : Courbes de distribution de  $Hg^{2+}$ ,  $H^+$ ,  $Cl^-$ ,  $CO_2$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ .  
Concentration totale  $[Cl^-]_T = 0,23 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $[SO_4^{2-}]_T = 0,42 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $[HPO_4^{2-}]_T = 0,7 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$ .  
Concentration totale  $[Hg]_T = 1 \text{ nmol dm}^{-3}$ . La fugacité du  $CO_2 = 370 \text{ } \mu\text{bar}$ .  $\log K_{10}[CO_2(g) \leftrightarrow CO_2(aq)] = -1,5$ .

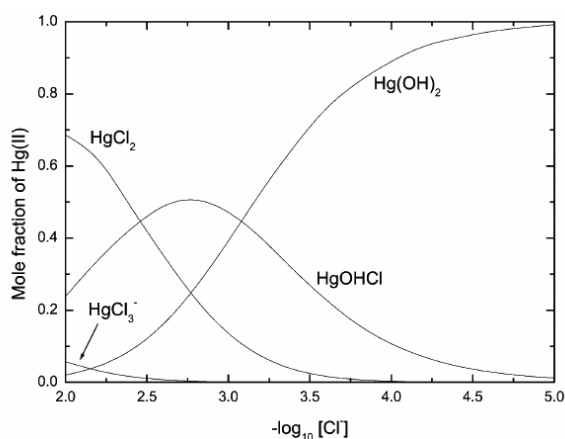


Figure 27 : Courbes de distribution de système  $Hg^{2+}$ - $H^+$ - $Cl^-$ - $CO_2$ - $HPO_4^{2-}$ - $SO_4^{2-}$ . Concentrations comme pour la  
figure 25 sauf pour le pH, dont la valeur a été fixée à 7,22, et  $[Cl^-]_{libre}$  varie entre  $10^{-5}$  et  $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ .

$HgCl_2(aq)$ ,  $HgOHCl(aq)$ , et  $Hg(OH)_2(aq)$  jouent un rôle dominant dans la spéciation de  $Hg^{2+}$  dans l'eau. En matière de précipité, seul  $HgO$  a une chance d'être formé quand la concentration de  $Hg^{2+}$  dépasse  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ .

#### 4.1.2.4. Synthèse du comportement du mercure en solution aqueuse

##### Équilibres redox

Sauf conditions très oxydantes, l'espèce stable est le  $\text{Hg}^\circ$  et dans le temps les  $\text{Hg}^{2+}$  se réduisent en  $\text{Hg}^\circ$ .

##### $\text{Hg}^\circ$ : Réaction avec les acides et les bases

Le mercure métallique contrairement à ses homologues, le Zn et le Cd, ne se dissout ni dans les acides ni dans les bases. Par contre en milieu très réducteur ( $E = -2V$ ) on peut avoir formation de l'espèce gazeuse  $\text{HgH}$ .

##### Complexation des ions $\text{Hg}^{2+}$

Les ions  $\text{Hg}^{2+}$  peuvent être complexés par de nombreux ligands minéraux et organiques.

##### Hydrolyse

Les ions  $\text{Hg}^{2+}$  sont acides. Ils s'hydrolysent d'abord en  $\text{HgOH}^+$  puis vers pH 4 en  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ . Cette dernière est donc une base très faible. Ensuite à pH élevé il y a formation de  $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$  (ou  $\text{HgO}_2\text{H}^-$ ). Du fait de la formation de cette espèce anionique en milieu basique, l'oxyde de mercure est donc amphotère. Dans sa zone d'existence, le  $\text{HgO}$  précipite pour une concentration de  $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq})$  supérieure à  $3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  c'est-à-dire 0,06 g/litre. Dans des conditions environnementales, on trouvera la plupart du temps le  $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq})$ .

##### Réaction avec le chlorure

Le chlorure est un complexant fort du mercure. En milieu acide ( $\text{pH} = 2$ ), en fonction de la teneur en  $\text{Cl}^-$  croissante on a successivement  $\text{HgCl}^+$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_3^-$  et  $\text{HgCl}_4^{2-}$ . En milieu concentré et à concentration en chlorure élevée, c'est à dire dans la situation de régénération des cellules à cathode de mercure, la phase dominante est  $\text{HgCl}_4^{2-}$ . A faible concentration, en milieu neutre, entre pH 3 et 9, on doit prendre en considération l'hydroxychlorure  $\text{HgOHCl}(\text{aq})$  qui est la phase dominante entre pCl 2,5 à 3,5.

Le  $\text{HgCl}_2$  est très soluble. Il faut une concentration de  $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$  (au coefficient d'activité près) pour précipiter ce produit. Cela fait 60 g/litre. En milieu basique, en présence de  $\text{CO}_2$ , il y a formation d'un hydroxycarbonate soluble. En présence de phosphates, entre pH 1 et 8 la phase neutre  $\text{HgHPO}_4$  et la phase ionique  $\text{HgPO}_4^-$  existent. Si on considère la coexistence de ces anions, on voit qu'à ces faibles concentrations seuls l'hydrolyse et les ions chlorures ont un réel effet complexant.  $\text{HgCl}_2(\text{aq})$ ,  $\text{HgOHCl}(\text{aq})$  et  $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq})$  jouent un rôle dominant dans la spéciation de  $\text{Hg}^{2+}$  dans l'eau. En matière de précipité, seul le  $\text{HgO}$  a une chance de se former quand la concentration de  $\text{Hg}^{2+}$  dépasse  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ .

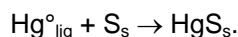
### 4.1.3. HgS

HgS est un solide peu ionique. Il est très peu soluble.

#### 4.1.3.1. Formation

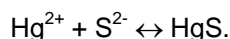
Il y a trois façons d'accéder au HgS.

1. Il se forme spontanément à partir de Hg° et de soufre solide :

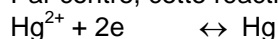


Le  $\Delta G^{\circ}$  de formation de HgS est de l'ordre de -46,41 KJ/mole (-194,5Kcal/mole). La réaction est très exothermique ( $\Delta H^{\circ} = -54,01$  KJ/mole). Cette réaction est assez rapide [43]

2. Il peut se former suivant la réaction :



Par contre, cette réaction est décrite comme très lente [43]. Partant de:



A priori, à partir de Hg<sup>2+</sup> et de S<sup>2-</sup>, on ne forme pas HgS mais du Hg° et du S solide. Ceci explique pourquoi cette réaction est décrite comme très lente. Nous n'avons pas trouvé de référence sur le mécanisme mais on peut penser que par réaction d'oxydoréduction, il y a formation de Hg° et S(s) qui peuvent réagir ensuite pour donner le HgS.

3. Il existe une troisième possibilité : la réaction de HS<sup>-</sup> ou H<sub>2</sub>S avec le Hg°



$$E = E^{\circ} - 0,059 \text{ pH} - 0,0296 \log[\text{H}_2\text{S}]$$

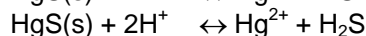
Des mesures électrochimiques ont bien montré [122] qu'on ne réduit le HgS en Hg que si on descend en dessous de -0,1 V (à -0,35) et au dessus de 0,1 on forme du HgS.

La précipitation des Hg<sup>2+</sup> par le soufre n'est possible qu'en milieu oxydant.



#### 4.1.3.2. Solubilité et stabilité dans l'eau

Si on prend les équilibres principaux [44] [45]



$$\begin{aligned} & \text{à pH 15 } [\text{HS}^-] = [\text{S}^{2-}] \\ & \text{à pH 7 } [\text{HS}^-] = [\text{H}_2\text{S}] \end{aligned}$$

Pour calculer la solubilité de HgS nous prenons en compte ces équilibres et ceux faisant intervenir la complexation du soufre.

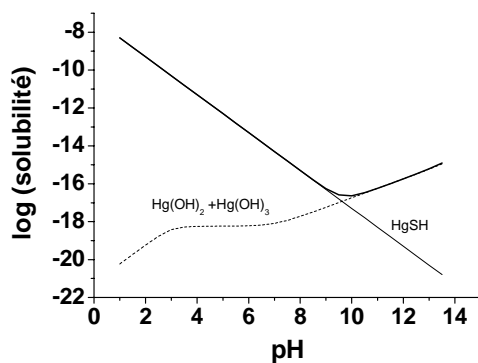
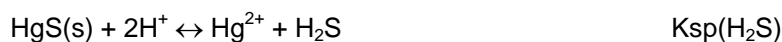


Figure 28 : Courbe de solubilité de HgS en fonction du pH ( $s = [Hg^{2+}] + \sum [Hg(OH)_n^{2-n}] + HgSH^+ + \sum [HgS_2H_n^{n-2}]$ )

En prenant en compte les équilibres d'hydrolyse et complexation avec le soufre, on calcule une solubilité minimale à pH 10 de  $1 \times 10^{-17} \text{ mol dm}^{-3}$ . Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats publiés par S.E. Shkol'nikov [46]. On rappelle que cinabre et métacinabre ont des solubilités très voisines. Ces valeurs sont très différentes de la solubilité de  $0,017 \text{ mg L}^{-1}$  annoncés par Piao [47].

A pH acide, paradoxalement la réaction suivante ne peut pas avoir lieu vers la droite du fait de son  $\Delta G^\circ$  très positif :



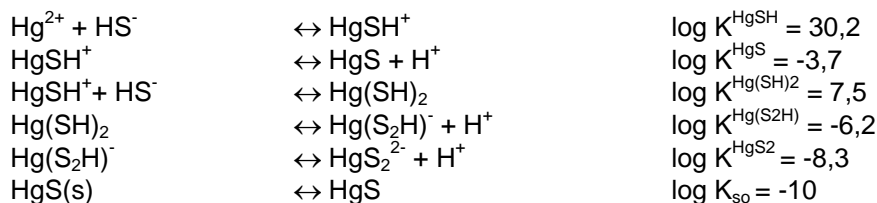
HgS n'est pas solubilisé par les acides et pourtant l'ajout d'acide augmente la solubilité du HgS. Ceci est dû à la formation de  $Hg^{2+}$  (l'équilibre  $Hg^{2+}/Hg(OH)_2$  est déplacé vers la gauche en dessous de pH 3) et surtout à la formation d'espèces protonées type  $HgSH^+$ .

En milieu acide, dans une solution saturée en  $H_2S$ , il a été démontré que l'on peut atteindre des solubilités de HgS de l'ordre du mg/litre [48].

A pH basique, l'augmentation de la solubilité est due au déplacement de l'équilibre  $H_2S/HS^-$  en faveur de l'anion  $HS^-$  et à la formation des complexes  $HgS_2H_n^{n-2}$ .

#### 4.1.3.3. Effet du soufre

Il existe une série d'équilibres de complexation du Hg par le soufre [44] [45] [46].



En présence d'un large excès de soufre, la précipitation de HgS est inhibée par la formation privilégiée de disulfure de mercure soluble. Si le rapport est de 1000, on ne précipite pratiquement plus de HgS.

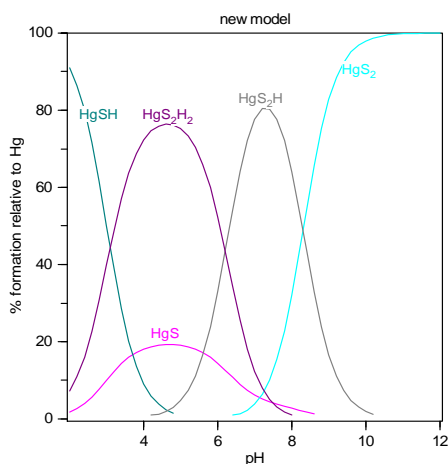


Figure 29 : Diagrammes de distribution des espèces en fonction du pH.  $[S]_{tot} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $[Hg]_{tot} = 2 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Si on est proche de la stœchiométrie, à partir de pH 10, HgS(s) est resolubilisé du fait de la formation de disulfure de mercure  $HgS_2^{2-}$  soluble (Figure 30).

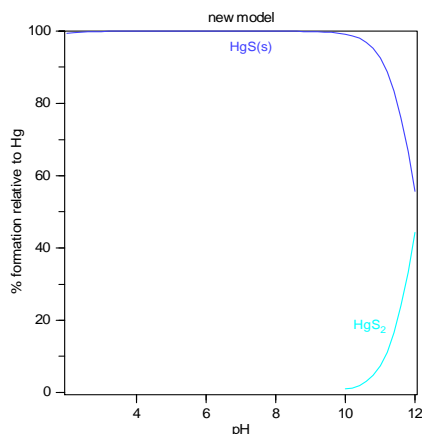


Figure 30 : Diagrammes de distribution des espèces en fonction du pH.  $[S]_{tot} = 12 \text{ } \mu\text{M}$ ;  $[Hg]_{tot} = 1 \text{ } \mu\text{M}$ .

A pH = 7, pour une concentration en  $[Hg]_{tot} = 2 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$  et un fort excès de soufre (autour de  $10^{-5}$   $10^{-6}$ ), quand la concentration en S augmente, on retrouve la solubilisation du Hg qui augmente.

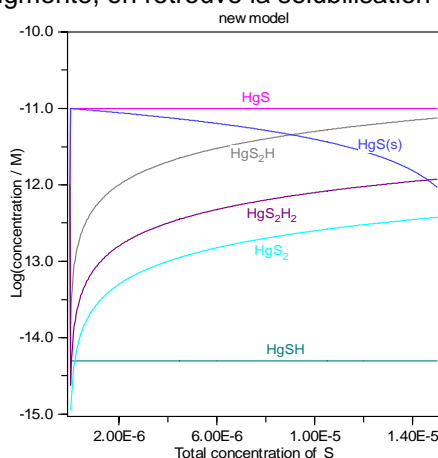


Figure 31 : Diagrammes de distribution des espèces en fonction de la concentration en soufre. pH = 7,0;  $[Hg]_{tot} = 2 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$ . Dans de telles conditions la précipitation de HgS est inhibée par la formation privilégiée de disulfure de mercure soluble.

En résumé, si on trace les courbes de solubilité de HgS à un pH donné en fonction de l'excès de soufre on a les graphiques suivants (communication personnelle).

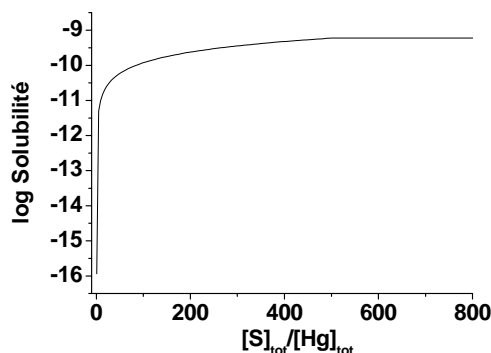


Figure 32 : Courbe de solubilité de HgS en fonction de  $[S]_{tot}/[Hg]_{tot}$  à pH 12,5.

La Figure 32 présente l'effet de l'ajout de S (ou  $HS^-$  à ce pH) sur la solubilité de HgS à pH 12,5. Cette courbe montre clairement que 500 équivalents de S sont nécessaires pour solubiliser totalement HgS et que cette solubilisation commence dès de très faibles rapports  $[S]_{tot}/[Hg]_{tot}$ . A pH 12,5, un rapport  $[S]_{tot}/[Hg]_{tot}$  de 10 suffit pour aboutir à une solubilité de  $10^{-11}$  mol  $dm^{-3}$ .

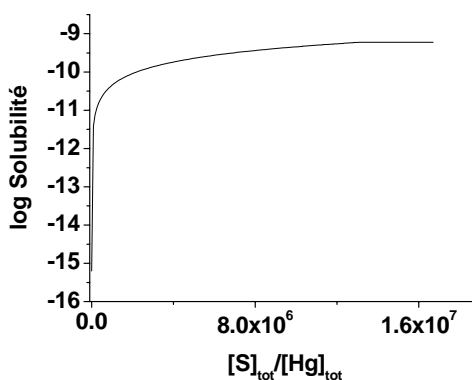


Figure 33 : Courbe de solubilité de HgS en fonction de  $[S]_{tot}/[Hg]_{tot}$  à pH 7.

La Figure 33 présente l'effet de l'ajout de S (ou  $HS^-$  à ce pH) sur la solubilité de HgS à pH 7. Cette courbe montre clairement que  $10^7$  équivalents de S sont nécessaires pour solubiliser totalement HgS. La solubilisation commence pour des rapports beaucoup plus faibles. A pH 7, avec un rapport  $[S]_{tot}/[Hg]_{tot}$  de 200 000, on est au dessus d'une solubilité de  $10^{-11}$  mol  $dm^{-3}$ .

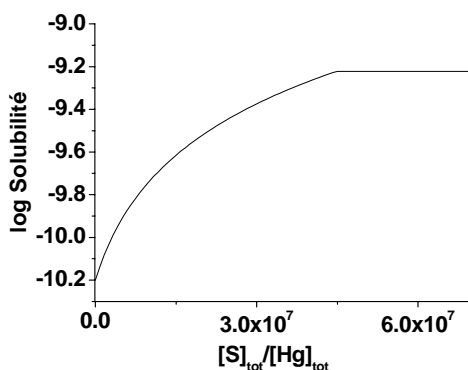


Figure 34 : Courbe de solubilité de HgS en fonction de  $[S]_{tot}/[Hg]_{tot}$  à pH 2.

La Figure 34 présente l'effet de l'ajout de S (ou H<sub>2</sub>S à ce pH) sur la solubilité de HgS à pH 2. Cette courbe montre clairement qu'environ 5 x 10<sup>7</sup> équivalents de S<sup>2-</sup> sont nécessaires pour solubiliser totalement HgS. A pH 2, sans ajout de S on est déjà à des solubilités > à 1 x 10<sup>-10</sup> mol dm<sup>-3</sup>.

#### En conclusion

La conjonction d'un **fort excès de soufre**, c'est-à-dire dès que la teneur en soufre est très supérieure à 10<sup>-14</sup> mol dm<sup>-3</sup> et d'un **fort pH** (> 10), va entraîner une **solubilisation du HgS**, du fait de la formation de disulfure de mercure soluble. En présence de concentration en soufre [S]<sub>tot</sub> = 2 x 10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup> on peut avoir une concentration en [Hg]<sub>tot</sub> = 2 x 10<sup>-11</sup> mol dm<sup>-3</sup>. C'est-à-dire 4 ng/litre au lieu de 0,004 ng/litre, donc une solubilité 1000 fois plus forte que celle prévue par le produit de solubilité du HgS.

#### 4.1.3.4. Effet du chlore et du soufre

Le chlorure a un effet négligeable par rapport au soufre.

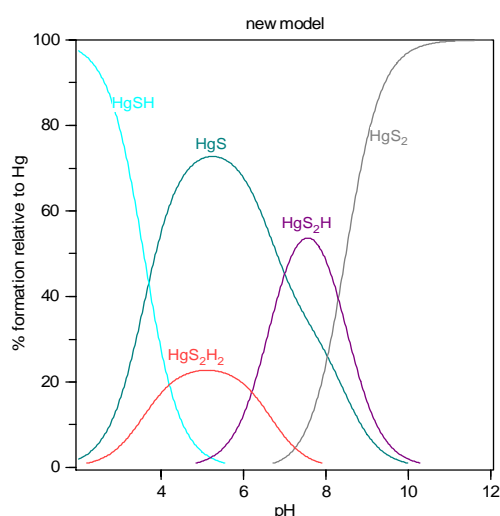


Figure 35 : Diagrammes de distribution des espèces en fonction du pH. [S]<sub>tot</sub> = 2 x 10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup> ; [Hg]<sub>tot</sub> = 2 x 10<sup>-11</sup> mol dm<sup>-3</sup> ; [Cl<sup>-</sup>] = 0,5 mol dm<sup>-3</sup>.

Dans de telles conditions la précipitation de HgS est inhibée par la formation privilégiée de disulfure de mercure soluble et malgré les fortes concentrations en Cl<sup>-</sup>, seules les espèces sulfurées prédominent.

#### 4.1.3.5. Matière organique dissoute

On a vu que de nombreux acides organiques sont capables de complexer les ions  $\text{Hg}^{2+}$ . Il en résulte assez naturellement que ces acides ont un effet sur la dissolution du  $\text{HgS}$ . On trouve des effets accélérateurs et inhibiteurs [49].

#### 4.1.3.6. Comportement REDOX

##### Aspects thermodynamiques

##### Hg/HgS

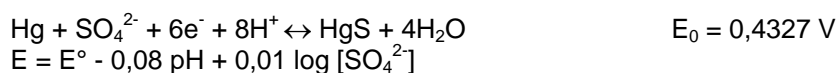
On retrouve :



Des mesures électrochimiques ont bien montré [122] que l'on réduit le  $\text{HgS}$  en  $\text{Hg}$  si on descend en dessous de -0,1 V (à -0,35 V) ou en présence d'un fort réducteur comme le  $\text{Cr(II)}$ . Qu'au dessus de 0,1 V on forme du  $\text{HgS}$ .

##### Hg/HgSO<sub>4</sub>

En combinant l'oxydation du S en  $\text{SO}_4^{2-}$  et celle du  $\text{Hg}^0$  en  $\text{Hg}^{2+}$ , on a l'équilibre :



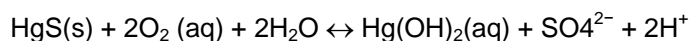
Ceci voudrait dire que la zone d'existence du  $\text{HgS}$  serait très étroite. D'où le fameux diagramme de Pourbaix que l'on retrouve partout [122].

##### Aspects cinétiques

Il faut apporter le commentaire suivant :

Des mesures électrochimiques faites par Brandon [122], ne permettent pas de confirmer l'existence de cette réaction à ce potentiel. L'énergie d'activation de cette réaction doit être très élevée. Par contre, il a été montré qu'en milieu oxydant, il y a formation lente mais régulière d'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  [50] [51]

La réaction suivante décrit cette dissolution :



Les vitesses de dissolution sont loin d'être négligeables. 2 à 6  $\mu\text{moles}$  par  $\text{m}^2$  et par jour. Sur un an pour 1  $\text{m}^2$  cela fait 720 à 2160  $\mu\text{moles}$  par an soit 0,14 à 0,42 g de  $\text{Hg}$  par an.



## 4.2. Généralités sur le comportement du mercure dans le système gazeux

La volatilité du mercure  $Hg^0$  sous forme de phase libre est notamment définie par sa tension de vapeur  $P_v$  (0,26 Pa à 20°C). Cette tension de vapeur correspond, à une température donnée, à la pression partielle du mercure dans la phase gazeuse, en équilibre avec la phase liquide pure ( $Hg^0$ ). Elle est relativement faible et peu caractéristique de composés volatils.

La volatilité est également caractérisée par la température d'ébullition dans les conditions normales de pression. Celle du mercure  $Hg^0$  est de 356.7°C [12] est caractéristique de composés semi-volatil.

Bien que la volatilité du mercure apparaisse relativement faible, elle est néanmoins non négligeable, en particulier si on compare sa concentration de vapeur saturante à 20°C, de 13,2 mg/m<sup>3</sup> à sa valeur maximale d'exposition en ambiance de travail de 0,05 mg/m<sup>3</sup> voire même à la valeur maximale d'exposition permanente recommandée par l'OMS pour la population en générale, de 1 µg/m<sup>3</sup>. Il est également intéressant d'observer l'évolution de la concentration de vapeur saturante en fonction de la température :

Température (°C)	Concentration de vapeur saturante (mg/m <sup>3</sup> )
20	13.2
24	18
30	29.5

Il convient de noter également la forte densité des vapeurs de mercure puisqu'elle atteint 6,93 (par rapport à l'air). Cette caractéristique, ainsi que le coefficient de diffusion dans l'air ( $3.07.10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s) [12] sont importants pour apprécier l'étendue de l'émission de mercure dans les gaz du sol et son aptitude à se disperser dans l'atmosphère. On notera que le coefficient de diffusion dans l'air est près de 5000 fois plus élevé que le coefficient de dispersion dans l'eau.

De plus compte tenu de l'influence de la température sur la volatilisation du mercure, la conductivité thermique de l'ensemble du milieu poreux doit être prise en compte et on notera la valeur particulièrement importante de conductivité thermique du mercure (8.27 J/m.s.K) si on la compare notamment à celle de l'eau liquide (0.607 J/m.s.K), de l'air sec (0.026 J/m.s.K) ou de la vapeur d'eau (0.019 J/m.s.K) [124].

En pratique, la revue, réalisée par Schlüter [101], des travaux portant sur l'évaporation de mercure à partir de sols montre que celle-ci résulte d'une combinaison :

- de processus (biologiques ou abiotiques) tendant vers la formation de (ou la persistance) de formes volatiles du mercure ( $Hg^0$  et  $(CH_3)_2Hg$ );
- de phénomènes de déplacement par diffusion et transport de masse du mercure volatil dans et avec la phase gazeuse et la solution du sol vers la surface du sol (liés aux caractéristiques physiques et chimiques du sol, aux conditions météorologiques et hydrologiques) ;
- des conditions d'humidité et de renouvellement de l'air en surface du sol

Les échanges entre la phase dissoute du mercure et la phase gazeuse sont caractérisés par la constante de Henry  $K_h$  qui relie la concentration d'un soluté en solution aqueuse ( $C_i$ ) à sa pression partielle en phase gazeuse ( $P_i$ ) à l'équilibre par la relation suivante :

$$P_i = K_h \times C_i$$

Celle-ci est estimée, d'après les données recueillies par l'INERIS [12] entre 719 et 780 Pa. Des valeurs de  $K_h$  supérieures à 100 sont considérées caractéristiques de composés volatils.

*Note : cette volatilité importante du mercure dissous ainsi que sa faible solubilité font apparaître la nécessité de précautions particulières lors de prélèvement en vue d'analyses pour limiter les pertes par volatilisation de solutions aqueuses de mercure  $Hg^0$  et a fortiori si l'on procède à la lixiviation d'échantillons solides sans précautions quant à la gestion du volume d'air au dessus de l'éluat dans le flacon (espace de tête).*

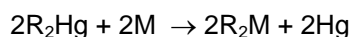
### 4.3. Méthylation du mercure et déméthylation du méthylmercure

#### 4.3.1. Méthylation du mercure

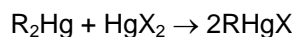
##### 4.3.1.1. Introduction

Un grand nombre de composés organiques du mercure existent, certains ayant des propriétés physiologiques utiles. D'autres comme chacun sait, les composés méthyl- et éthylmercure sont très toxiques. Les composés organiques de mercure sont de la forme  $\text{RHgX}$  et  $\text{R}_2\text{Hg}$ . Ils sont élaborés communément par l'interaction de  $\text{HgCl}_2$  et d'organomagnésiens  $\text{RMgX}$ . Mais d'autres voies existent sur lesquelles nous reviendrons. Les  $\text{RHgX}$  sont des solides cristallins. Quand X est un atome ou un groupe d'atomes qui peut former des liaisons covalentes avec le mercure (Cl, Br, I, CN, SCN, ou OH), le composé est non polaire et plus soluble dans les liquides organiques que dans l'eau. Quand X est  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{NO}_3^-$  les substances sont ioniques et se dissocient en ions. Un ion particulièrement important compte tenu de sa signification environnementale est le  $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})^+$ . Les dialkyles et diaryles sont non polaires, volatiles, toxiques, liquides incolores ou solides à bas point de fusion. A la différence des composés équivalents du Zn et Cd, ils sont moins affectés par l'air ou l'eau du fait de la basse polarité de la liaison  $\text{Hg}-\text{C}$  et de la faible affinité du mercure pour l'oxygène. Cependant, ils sont instables photochimiquement et thermiquement. Cela relève de leurs faibles énergies de liaison qui sont de l'ordre de 50 à 200 kJ/mole. Dans l'obscurité ces composés du mercure peuvent être conservés des mois. La décomposition procède généralement par homolyse de la liaison  $\text{Hg}-\text{C}$  et des réactions de radicaux libres.

En chimie organique, la principale utilité de ces diaryles et dialkyles mercure est de former d'autres composés organiques de métaux.



La réaction est quantitative pour un certain nombre de métaux tels que le Li, Ca, Zn, Al, Ga, Sn, Pb, Sb, Bi. Sinon elle est équilibrée (Tl, Cd par exemple). Un type de réaction intéressante est la réaction de transfert suivante.



Elles ont des constantes d'équilibre élevées ( $10^5$  et  $10^{11}$ ). Les réactions sont lentes et dépendent des solvants. Les méthylmercures, comme on vient de le voir, n'ont aucune raison de se former à partir de  $\text{Hg}^0$  et de  $\text{HgCl}_2$ . Leur stabilité est limitée sauf à être conservés dans l'obscurité.

Mais le problème est qu'ils ont :

- Une certaine stabilité en milieu aqueux.
- Une affinité très forte pour les S organiques qui sont des constituants des protéines, des peptides, nucléosides et nucléotides.

D'une part, ceci est à l'origine de leur effet toxique (et notamment de leur action violente sur le système nerveux central). Ils sont assimilables par les organismes vivants et vont donc s'accumuler dans la chaîne alimentaire à partir des plantes, du zooplancton, et des poissons.

En raison de sa toxicité très élevée, de sa nature rémanente et de sa bioaccumulation, il est capital de comprendre quels sont les paramètres physico-chimiques et biochimiques qui favorisent sa formation.

#### 4.3.1.2. Présence des méthylmercures dans l'environnement

Ce n'est pas l'objet de ce rapport mais il est intéressant de noter les concentrations.

Dans les poissons, les niveaux peuvent atteindre quelques µg/g sous forme de méthylmercure et les populations consommant ces poissons peuvent présenter des concentrations en mercure de l'ordre de la centaine de microgrammes par litre de sang. Ces concentrations élevées et dangereuses pour l'Homme sont le résultat de la bioamplification (ou bioconcentration) du mercure dans les chaînes alimentaires. Le Tableau 13 présente les gammes (d'un milieu très propre à un milieu très pollué) de concentration en MeHg dans différents compartiments de notre environnement:

Lieu	Milieu	Concentrations en MeHg	Références
	Atmosphère	0,01-0,05 pg/L	[52]
	Milieux aquatiques douce	d'eau 0,005-1 ng/L	[53]
	Eau de pluie	0,04-0,6 ng/L	[53]
	Sols	0,3-23 ng/g (ms <sup>c</sup> )	[54]
Groenland	Neige de surface	0,05-0,11 ng/L	[55]
Canada	Sang humain (natifs)	<20-600 µg/l	[56]

Tableau 13 - Concentrations en mercure rencontrées dans différents milieux de notre environnement

#### 4.3.1.3. Formation des méthylmercures

Le méthylmercure est produit par des bactéries qui transforment le mercure inorganique présent dans l'environnement et le rendent assimilable par les organismes vivants. On pense qu'une variété de microorganismes, principalement les bactéries qui requièrent du sulfate (bactéries sulfato-réductrices) ainsi que les bactéries méthanogènes (qui produisent du méthane) participent à la conversion de Hg<sup>2+</sup> en MeHg<sup>+</sup> dans certaines conditions anaérobiques. On les trouve, par exemple, dans des zones humides, et les sédiments de rivière, ainsi que dans certains types de sol [57] [58].

La méthylation s'effectue principalement dans des environnements aquatiques à pH faible avec des concentrations élevées de matière organique [59]. Les taux de biométhylation sont liés à des variables écologiques qui ont une incidence sur la disponibilité des ions mercuriels ainsi qu'à la taille des populations des microbes de méthylation. Des facteurs comme le pH jouent un rôle important sur le contrôle du processus, puisque celui-ci est lié et influence l'adsorption des diverses formes de mercure dans les sols, l'argile et les particules de matière organique, et donc sur la disponibilité des ions mercuriels. Les retombées acides peuvent favoriser la biométhylation puisque la formation de MeHg<sup>+</sup> requiert des conditions acides. Le sulfate peut favoriser la croissance de certains microbes de méthylation. La matière organique peut favoriser la croissance des populations microbiennes, réduire les niveaux d'oxygène, et par conséquent favoriser la biométhylation. Le taux de ce processus augmente avec des températures plus chaudes qui favorisent une productivité biologique, et diminue pendant l'hiver [12]. Les évolutions de l'utilisation du sol qui ont une incidence sur certaines de ces variables peuvent conduire à une augmentation des taux de méthylation du mercure. Par exemple, la construction des barrages hydro-électriques peut entraîner la libération du mercure entreposé dans la végétation et dans la couverture inondée. La présence de matières organiques (sous la forme d'une végétation récemment immergée) combinée à des conditions anaérobiques peut favoriser la croissance microbienne et entraîner des niveaux élevés de méthylmercure. On tire une première conclusion sur les conditions nécessaires de méthylation.

**Bactéries responsables :** Bactéries sulfato-réductrices (ex : *Desulfovibrio desulfiricans*) [60].

**Transport du mercure :** A des concentrations élevées, le mercure est transporté à l'intérieur de la bactérie par une protéine spécifique Mer T. Par contre à des faibles concentrations, il diffuse à travers la membrane lipidique.

**Enzyme favorisant la méthylation :** Cobalamine [61] (fonctionne en présence de pyruvate : L'ion pyruvate est la base conjuguée de l'acide pyruvique de formule  $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$ ).

**Inhibiteur des bactéries :** Molybdate. La méthylation sera inhibée en présence de molybdate de plus que 95 %.[62]

Nous avons rassemblé dans le Tableau 14 les différents paramètres pouvant influencer le phénomène de méthylation de mercure dans la nature. Voir aussi Bisinoti et Jardim [63].

Facteurs Chimiques	Physico-	Effet sur la méthylation
Sulfates [64]		Favorisée pour une concentration entre 200 et 500 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ , et diminue à des concentrations plus élevées.
Sulfures [64]	Erreur ! Signet non défini.	Formation du précipité insoluble $\text{HgS}$ qui résiste à la méthylation.
Teneur en oxygène [65]		Favorisée en milieu anoxique
Température [66]		Favorisée avec l'augmentation de la température de 10 à 35°C et diminue ensuite. Le processus est inhibé à 90°C.
Potentiel redox [67]		Favorisée à un potentiel redox de -220 mV.
Bicarbonate [68]		Ralentit la méthylation.
pH [66]		Stimulée à pH entre 6 et 7 et diminue significativement à pH > 8.
Acidification [69]		Défavorisée avec l'acidification par l'acide chlorhydrique ou sulfurique (ex : à $\text{p[H]} = 4,5$ le taux d'inhibition est de 65 %).
Nitrates [69]		Défavorisée en présence de nitrates $\text{NO}_3$ (ex : l'ajout de $\text{HNO}_3$ jusqu'à un $\text{p[H]} = 3,5$ inhibe complètement la méthylation).
Salinité [62]		Défavorisée à des concentrations élevées en sels. 0,5 $\text{mol dm}^{-3}$ de sodium est la concentration optimale pour la bactérie <i>Desulfovibrio desulfiricans</i> (activités de croissance et de méthylation).
Perchlorates [66]		$\text{KClO}_4$ entraîne une diminution significative de la constante de méthylation alors que $\text{KCl}$ et $\text{CaCl}_2$ provoquent une légère diminution.

Tableau 14 - Facteurs physico-chimiques influençant la méthylation de mercure par les bactéries dans la nature.

#### 4.3.2. La destruction des méthylmercures dans l'environnement

La dégradation de  $\text{MeHg}$  dans la nature est considérée généralement comme passant par des voies microbiennes [70]. Plusieurs microorganismes sont capables de déméthylmer le  $\text{MeHg}$ , mais une dégradation efficace requiert des organismes aérobiques [71].  $\text{MeHg}^+$  constitue une toxine active. Elle doit être neutralisée par les bactéries afin qu'elles puissent assurer leur croissance. Chez certaines bactéries, la présence du méthylmercure active le gène mer opéron qui est composé de deux gènes mer A et mer B. Ce dernier gène encode la formation d'une enzyme lyase organomercurielle qui transforme le  $\text{MeHg}^+$  en méthane et  $\text{Hg(II)}$ . Le composant mer A encode la formation de l'enzyme reductase mercurique qui réduit le  $\text{Hg(II)}$  en  $\text{Hg(0)}$  volatile [72].

Pour les bactéries sulfato-réductrices une autre voie de dégradation a été également mise en évidence et ne fait pas intervenir les gènes mer. Dans ce cas, 2 molécules de  $\text{MeHg}$  réagissent avec un produit sulfuré bactérien pour conduire à un composé intermédiaire, le sulfure de diméthylmercure  $(\text{MeHg})_2\text{S}$ , qui se décompose en  $\text{Me}_2\text{Hg}$  et  $\text{HgS}$  (mécanisme photochimique).  $\text{Me}_2\text{Hg}$  est ensuite dégradé en  $\text{MeHg}$  et  $\text{CH}_4$  [73]. La photodégradation est le principal mécanisme abiotique. Il est écrit dans les ouvrages de base (comme le Wilkinson) que les solutions de méthylmercure ne sont pas stables à la lumière. Inoko [74] dès 1981 avait démontré que le méthylmercure pouvait être dégradé par une irradiation UV avec des longueurs d'onde comprises entre 185 et 254 nm.  $\text{MeHgCl}$  est transformé en  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{MeCl}$ . La décomposition initiale peut s'écrire :



15 ans après, Sellers [75] a constaté que si la surface des eaux était exposée à la lumière solaire, cela modifiait considérablement le bilan mercure. Il a démontré que la vitesse de photodégradation était dépendante de la concentration de méthylmercure dans l'eau et de l'intensité des rayons solaires. Ce phénomène est important dans le cycle du mercure dans les systèmes aquatiques. Cette découverte a changé la théorie sur la déméthylation microbienne dominante du méthylmercure dans l'eau (Figure 36).

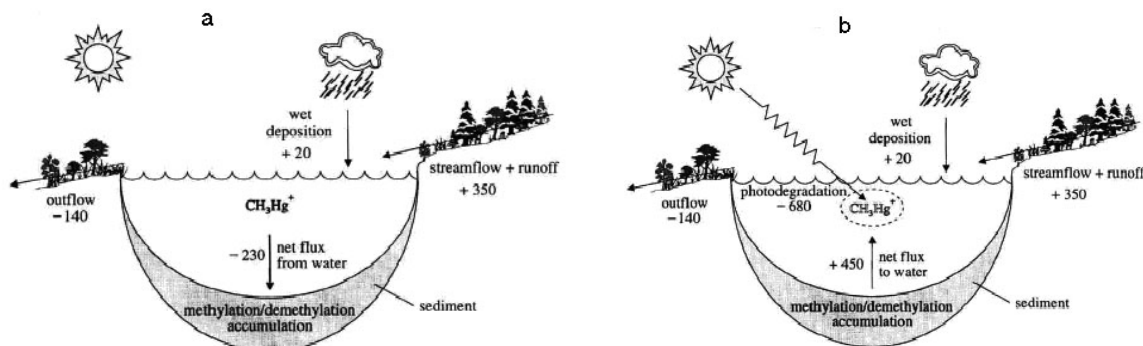


Figure 36 : Budget annuel préliminaire de méthylmercure dans un lac en absence (a) et en présence (b) de photodégradation dans le cycle de méthylmercure. Le flux net est le résultat de la méthylation, déméthylation et accumulation dans les sédiments [75].

Plus récemment, une étude a été menée sur la photodégradation indirecte par les radicaux libres  $OH^*$  (qui pourraient être formés photochimiquement dans les surfaces marines sous rayons solaires 290 nm) [76]. En présence de radicaux  $OH^*$ , on obtient du  $Hg^{2+}$ , du  $Hg^0$ , du  $CHCl_3$  et du formol. Le même type de résultat pourrait être obtenu par simple exposition aux UV selon un mécanisme de décomposition photocatalytique implicite du fait des terres.

On distingue donc deux types de voies de dégradation:

**Dégradation bactérienne :**

Microorganismes possédant les gènes du mer-opéron (Chez certains bactéries la présence du méthylmercure active le gène mer opéron qui est composé de deux gènes mer A et mer B) les bactéries sulfato-réductrices [74].

**Photodégradation :**

Par irradiation UV ayant des longueurs d'onde de 185 et 254 nm [76] ou par les radicaux libres formés photochimiquement [72].

Nous rassemblons dans le Tableau 15 les différents paramètres pouvant influencer le phénomène de dégradation de méthylmercure dans la nature. (Voir aussi référence [63]).

Facteurs Physico-chimiques	Effet sur la déméthylation
Teneur en oxygène [71]	Favorisée en milieu anoxique
Potentiel redox [67]	Favorisée à un potentiel redox de +110 mv.
Salinité [62]	Inhibée à des faibles concentrations en sels alors que les concentrations plus élevées inversent cette inhibition.
pH [69]	Pas d'effet de la variation du pH entre 8,0 et 4,4 mais diminue significativement au dessous de pH 4,4.
Chlorures [77]	Des concentrations élevées en ions chlorures à pH légèrement acide favorisent la formation du composé $CH_3HgCl$ neutre qui traverse plus facilement la membrane bactérienne ce qui augmente la déméthylation.

Tableau 15 - Facteurs influençant la méthylation de mercure par les bactéries dans la nature

### 4.3.3. Propriétés physico-chimiques en milieu aqueux

Nous avons regardé de plus près l'interaction du méthylmercure avec la matière inorganique et organique. Ci-dessus sont des tableaux donnant les différentes constantes thermodynamiques des complexes.

Ligands	Réactions	log K	Réf.	$-\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Hydroxyde	MeHg <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> ↔ MeHgOH	9,18	[78]	35,8	55,7
		9,22	[79]		
		9,468	[80]		
		9,310	[81]		
		9,44	[82]		
		9,60	[83]		
		9,30	[84]		
		9,00	[85]		
	9,37	[86]	35,5	57,3	
		MeHg <sup>+</sup> + MeHgOH ↔ (MeHg) <sub>2</sub> OH	2,32	[78]	16,1
2,41			[79]		
2,96			[81]		
2,37			[84]		
2,37			[86]		
Chlorure	MeHg <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> ↔ MeHgCl	5,21	[78]	23,7	20,4
		5,28	[87]		
		5,25	[80]		
		5,32	[84]		
		4,90	[85]		
		5,25	[86]		
Bromure	MeHg <sup>+</sup> + Br <sup>-</sup> ↔ MeHgBr	6,49	[78]	37,6	-1,8
		6,62	[86]	41	-15
Iodure	MeHg <sup>+</sup> + I <sup>-</sup> ↔ MeHgI	8,61	[78]	54,8	-19
		7,70			
		8,60			
Acétate	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> ↔ CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	4,54	[78]	0,4	85,4
		3,36	[78]	3,35	53
	MeHg <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H <sup>-</sup> ↔ MeHgO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3,25	[54]		
		3,20	[81]		
		3,18	[83]		

Tableau 16 - Constantes thermodynamiques des complexes de méthylmercure avec l'hydroxyde, le chlorure, le bromure, l'iode et l'acétate. (T = 25°C et I = 0,15 mol dm<sup>-3</sup>, NaClO<sub>4</sub>).

Par ailleurs la solubilité du MeHgCl est de l'ordre de **6 g/litre** pour une pression de vapeur de **94 mg/m<sup>3</sup>**. Quant au (Me)<sub>2</sub>Hg, il est aussi très soluble (**3 g/litre** à 25°C) et a un point d'ébullition très bas : 90°C, et bien évidemment une forte pression de vapeur (8300 Pa à 25°C). Il ressort que les ions méthylmercures à l'instar des ions Hg<sup>2+</sup> sont facilement hydrolysés dès pH 4.

Sanz et al [79] ont tracé les diagrammes de distribution des espèces de méthylmercure en fonction du pH en présence de différents ions (Cl<sup>-</sup> ; OH<sup>-</sup> ; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (Figure 37).

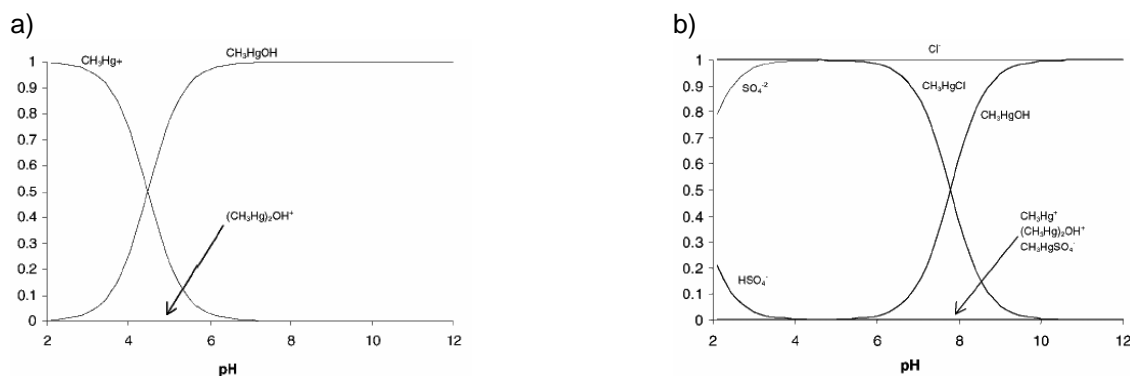


Figure 37 : Diagrammes de distribution du méthylmercure en fonction du pH] à 25°C et I = 0,125 mol dm<sup>-3</sup>, NaClO<sub>4</sub>, [CH<sub>3</sub>Hg]<sub>tot</sub> = 10<sup>-8</sup> mol dm<sup>-3</sup> (a) dans l'eau en absence d'autres sels ; (b) en présence des ions Cl<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ([Cl<sup>-</sup>] = 10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup> ; [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 5 × 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>).

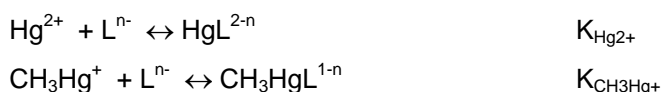
Nous présentons au Tableau 17 les paramètres thermodynamiques des complexes formés avec des ligands contenant des atomes d'azote et d'oxygène donateurs d'électrons.

Ligand L	Réactions	log K	$-\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Méthylamine	$L + H^+ \leftrightarrow LH^+$	10,62	56,57	13,4
	$MeHg^+ + L \leftrightarrow MeHgL^+$	7,78 <sup>25</sup> 7,57 <sup>37</sup>	39,6	16
Diméthylamine	$L + H^+ \leftrightarrow LH^+$	10,72	48,7	41,9
	$MeHg^+ + L \leftrightarrow MeHgL^+$	7,82 6,76	31,8	43
1,2 Diaminométhane	$L + H^+ \leftrightarrow LH^+$	9,99	50,3	22,6
	$LH^+ + H^+ \leftrightarrow LH_2^{2+}$	7,14	46,0	-17,6
	$MeHg^+ + L \leftrightarrow MeHgL^+$	8,17 5,52 <sup>38</sup> 8,25	48,6	-7
	$MeHg^+ + MeHgL^+ \leftrightarrow (MeHg)_2L^{2+}$	4,85 2,38	35,2	-25
1,3-Diaminopropane	$L + H^+ \leftrightarrow LH^+$	10,33	54,68	14,3
	$LH^+ + H^+ \leftrightarrow LH_2^{2+}$	8,76	53,26	-11,04
	$MeHg^+ + LH^+ \leftrightarrow MeHg(LH)^{2+}$	5,41	42,5	-39
	$MeHg^+ + L \leftrightarrow MeHgL^+$	7,81 5,24	51	-23
	$MeHg^+ + MeHgL^+ \leftrightarrow (MeHg)_2L^{2+}$	3,92 3,77	38,6	-56
Tris(hydroxyméthyl)-aminométhane	$L + H^+ \leftrightarrow LH^+$	8,09	47,9	-5,6
	$MeHg^+ + L \leftrightarrow MeHgL^+$	6,71	44,6	-21
	$MeHg^+ + LH^+ \leftrightarrow MeHg(LH)^{2+}$	6,77	45,9	-24
1,2,3-Triaminopropane	$L + H^+ \leftrightarrow LH^+$	9,65	46,65	28,2
	$LH^+ + H^+ \leftrightarrow LH_2^{2+}$	7,98	47,86	-7,4
	$LH_2^{2+} + H^+ \leftrightarrow LH_3^{3+}$	3,68	39,25	-60,5
	$MeHg^+ + L \leftrightarrow MeHgL^+$	8,54	46,8	7
	$MeHg^+ + MeHgL^+ \leftrightarrow (MeHg)_2L^{2+}$	6,11	36	-4
	$MeHg^+ + LH^+ \leftrightarrow MeHg(LH)^{2+}$	7,3	44,4	-9
	$MeHg^+ + LH_2^{2+} \leftrightarrow MeHg(LH_2)^{3+}$	2,99	32	-32
	$MeHg^+ + (MeHg)_2L^+ \leftrightarrow (MeHg)_3L^{3+}$	2,65	12	11
Glycinate	$L^- + H^+ \leftrightarrow LH$	9,56	44,8	33
	$LH + H^+ \leftrightarrow LH_2^+$	2,34	5,0	28
	$MeHg^+ + L^- \leftrightarrow MeHgL$	7,85 7,518 7,88 6,07 <sup>39</sup>	43,7	4
	$MeHg^+ + MeHgL \leftrightarrow (MeHg)_2L^+$	2,33	6,2	24
	$MeHg^+ + LH \leftrightarrow MeHg(LH)^+$	2,00	2,9	28
Iminodiacétate	$L^{2-} + H^+ \leftrightarrow LH^-$	9,23	33,4	65
	$LH^- + H^+ \leftrightarrow LH_2$	2,55	3,5	37
	$LH_2 + H^+ \leftrightarrow LH_3^+$	1,51	3,8	16
	$MeHg^+ + L^{2-} \leftrightarrow MeHgL^-$	7,86	41,5	11
	$MeHg^+ + MeHgL^- \leftrightarrow (MeHg)_2L$	2,50	5,8	28
	$MeHg^+ + LH^- \leftrightarrow MeHg(LH)$	2,33	2,8	35

Tableau 17 - Constantes thermodynamiques des complexes de méthylmercure avec des ligands organiques (T = 25°C et I = 0,15 mol dm<sup>-3</sup>, NaClO<sub>4</sub>).

### 4.3.4. Stabilité relative des espèces en milieu aqueux

Soit les équilibres de réactions définis ci-dessous :



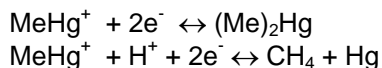
Ligand	Constante de stabilité		Rapport	
	log $K_{\text{Hg}^{2+}}$ (Réf. [88] et [89])	log $K_{\text{CH}_3\text{Hg}^+}$ (Réf. [78])	$K_{\text{Hg}^{2+}} / K_{\text{CH}_3\text{Hg}^+}$	$K_{\text{Hg}^{2+}} / (K_{\text{CH}_3\text{Hg}^+} \times 0,001)$
Hydroxyde $\text{OH}^-$	10,6	9,18	26	26000
Chlorure. $\text{Cl}^-$	7,3	5,21	123	123 000
Bromure. $\text{Br}^-$	9,1	6,49	407	407 000
Acide acétique $\text{CH}_3\text{COOH}$	3,7	3,36	2	2 000
Glycine $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	10,3	7,85	281	281 000

Tableau 18 - Constantes de stabilité de complexes de mercure et de méthylmercure

Le Tableau 18 montre très clairement que la complexation d'anions (halogénures, carboxylate ou thiolates) est très favorisée pour l'ion  $\text{Hg}^{2+}$  par rapport à  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . Si nous considérons, en outre, que  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  représente une part très faible de la concentration totale en espèces mercuriques,  $\text{Hg}^{2+}$  possède infiniment plus de chances de réagir avec ces anions par rapport à  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . (Dans le cas d'un rapport 1/1000, on a déjà des rapports de 1000 à 1 million). Par ailleurs Shagun et Frohlov [90], par un calcul ab initio, ont montré que l'ion  $\text{MeHg}^+(\text{nH}_2\text{O})$  en présence de l'ion hydroxonium doit pouvoir se convertir en  $\text{Hg}^{2+}(\text{nH}_2\text{O}) + \text{CH}_4$ . Pourtant stockée pendant 15 jours dans un récipient à 5°C dans un réfrigérateur en présence d'acide nitrique, la solution n'évolue pas [78]. En outre, ces données thermodynamiques montrent très clairement l'extraordinaire affinité de ligands sulfurés (ion sulfure, thioglycolate, cystéinate) pour  $\text{Hg}^{2+}$  par rapport à  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . La conclusion est immédiate : la destruction des méthylmercure ne relève pas d'un problème thermodynamique mais d'un problème cinétique. Ces structures organiques sont très stables et il faudrait monter en température (ou exposer à la lumière) pour avoir des vitesses de décomposition mesurables.

### 4.3.5. Electrochimie du méthylmercure

On peut s'attendre à des réactions d'oxydoréduction du type :

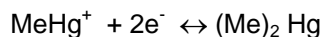


Le diméthylmercure est très soluble. En fait aucun bilan n'a été fait et les auteurs s'accordent sur un mécanisme avancé par Laitinen [91] pour la réduction électrochimique du méthylmercure en milieu acide.





Ce qu'il y a de sur, c'est que l'on peut doser du MeHgCl par voltamétrie cyclique sur la base de la hauteur d'un pic d'oxydation situé vers 0,3 V par rapport à l'électrode Ag/AgCl, soit 0,5V par rapport à l'électrode à hydrogène. Ceci semble correspondre à l'équation :



Apparemment, au cours de ces cycles, on forme sur l'électrode un sel type  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  qui passive l'électrode. Un pic irréversible à -1,2 V (soit -1 V par rapport à l'électrode à hydrogène) réduit semble-t-il tout sous forme de  $\text{Hg}^0$ . Des études semblent nécessaires dans ce domaine. Sous réserve de vérification, ceci peut constituer un moyen de détruire les méthylmercures [92].

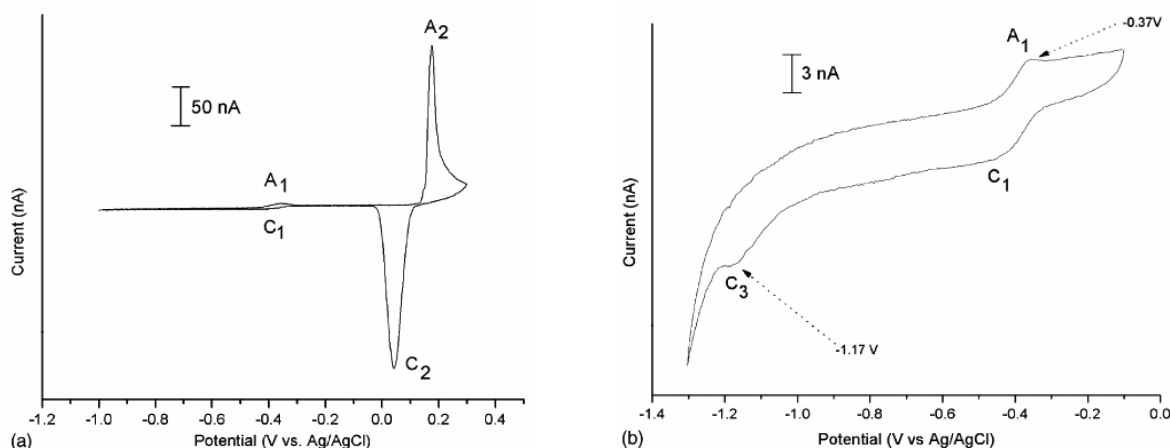
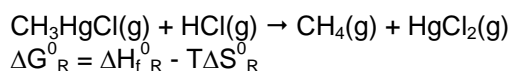


Figure 38 : Voltamétrie cyclique de  $500 \mu\text{mol dm}^{-3}$  de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  dans  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  de HCl  
 (a) à  $1 \text{ V s}^{-1}$ ,  $E_i = -1,0 \text{ V}$ ; (b) à  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ ,  $E_i = 0 \text{ V}$  (vs Ag / AgCl).

#### 4.3.6. Comportement du méthylmercure en milieu gazeux

Calcul de l'enthalpie de réaction à l'état gazeux:



Soit :

$$\Delta H_{f,R}^0 = (\Delta H_{f,\text{CH}_4}^0 + \Delta H_{f,\text{HgCl}_2}^0) - (\Delta H_{f,\text{CH}_3\text{HgCl}}^0 + \Delta H_{f,\text{HCl}}^0)$$

Avec

$$\Delta H_{f,\text{CH}_4}^0 = -74,87 \text{ kJ / mol ;}$$

$$\Delta H_{f,\text{HgCl}_2}^0 = -146,29 \text{ ;}$$

$$\Delta H_{f,\text{HCl}}^0 = -92,31 \text{ kJ / mol ;}$$

$$\Delta H_{f,\text{CH}_3\text{HgCl}}^0 = -52,25 \text{ kJ/mol. [93]}$$

Nous obtenons donc :  $\Delta H_{f,R}^0 = -76,6 \text{ kJ / mol}$ .

$$\Delta S_R^0 = (\Delta S_{f,\text{CH}_4}^0 + \Delta S_{f,\text{HgCl}_2}^0) - (\Delta S_{f,\text{CH}_3\text{HgCl}}^0 + \Delta S_{f,\text{HCl}}^0).$$

$$\Delta S_{f,\text{CH}_4}^0 = 188,66 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} ; \Delta S_{f,\text{HgCl}_2}^0 = 294,78 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} ; \Delta S_{f,\text{HCl}}^0 = 186,902 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} ; \Delta S_{f,\text{CH}_3\text{HgCl}}^0 = 100 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (estimation).}$$

$$\Delta S_R^0 = 196,53 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_{f,R}^0 - T\Delta S_R^0 = -76,6 - (298 \times 0,1936) = -134,3 \text{ kJ / mol}$$

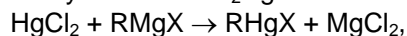
$$\Delta G_R^0 = -134,3 \text{ kJ / mol}$$

En conclusion, à l'état gazeux, la réaction d'acidolyse de  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  est très exothermique et a une forte probabilité de se réaliser (l'enthalpie libre est fortement négative).

### 4.3.7. Conclusion

#### 4.3.7.1. La formation des méthylmercures

Thermodynamiquement, le  $\text{Hg}^0$  et les ions  $\text{Hg}^{2+}$  ne peuvent se transformer en alkyl mercure  $\text{RHgX}$  et dialkyle mercure  $\text{R}_2\text{Hg}$ . En chimie organique on doit passer, soit par un organomagnésien :



soit par un méthylcobaloxyme où les liaisons  $\text{Co}-\text{CH}_3$  transfèrent le  $\text{CH}_3$  vers les  $\text{Hg}^{2+}$ .

Le méthylmercure est produit par des bactéries qui transforment le mercure inorganique présent dans l'environnement et le rendent assimilable par les organismes vivants. On pense qu'une variété de microorganismes, principalement les bactéries qui requièrent du sulfate (bactéries sulfato-réductrices) ainsi que les bactéries méthanogènes (qui produisent du méthane) participent à la conversion de  $\text{Hg}^{2+}$  en  $\text{MeHg}^+$  dans certaines conditions anaérobiques (sans oxygène). On les trouve, par exemple, dans des zones humides, et les sédiments de rivière, ainsi que dans certains types de sol. De nombreuses publications permettent de cerner les conditions dans lesquelles peuvent se former les méthylmercures : milieu anoxique, température optimum autour de  $35^\circ\text{C}$ , potentiel redox de  $-220\text{ mV}$ , pH entre 6 et 7.

#### 4.3.7.2. La destruction des méthylmercures

##### Mécanisme biotique

Plusieurs microorganismes sont capables de déméthylmer le  $\text{MeHg}$ . Chez certaines bactéries, la présence du méthylmercure active le gène *mer* opéron qui est composé de deux gènes *mer A* et *mer B*. Ce dernier gène encode la formation d'une enzyme lyase organomercurielle qui transforme le  $\text{MeHg}$  en méthane et  $\text{Hg(II)}$ . Le composant *mer A* encode la formation de l'enzyme réductase mercurique qui réduit le  $\text{Hg(II)}$  en  $\text{Hg(0)}$  volatile [72].

Pour les bactéries sulfato-réductrices une autre voie de dégradation a été également mise en évidence et ne fait pas intervenir les gènes *mer*. Dans ce cas, 2 molécules de  $\text{MeHg}$  réagissent avec un produit sulfuré bactérien pour conduire à un composé intermédiaire, le sulfure de diméthylmercure  $(\text{MeHg})_2\text{S}$ , qui se décompose en  $\text{Me}_2\text{Hg}$  et  $\text{HgS}$  (mécanisme photochimique).  $\text{Me}_2\text{Hg}$  est ensuite dégradé en  $\text{MeHg}$  et  $\text{CH}_4$ .

##### Mécanisme abiotique

Le plus connu est la **photodégradation**. Il est écrit dans les ouvrages de base (comme le Wilkinson) que les solutions de méthylmercure ne sont pas stables à la lumière.

Inoko [74] dès 1981 avait démontré que le méthylmercure pouvait être dégradé par une irradiation UV avec des longueurs d'onde comprises entre 185 et 254 nm.  $\text{MeHgCl}$  est transformé en  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{MeCl}$ . La décomposition initiale peut s'écrire :



15 ans après, Sellers [75] a constaté que si la surface des eaux était exposée à la lumière solaire, cela modifiait considérablement le bilan mercure. Il a démontré que la vitesse de photodégradation était dépendante de la concentration de méthylmercure dans l'eau et de l'intensité des rayons solaires. Ce phénomène est important dans le cycle du mercure dans les systèmes aquatiques. Cette découverte effectuée a changé la théorie sur la déméthylation microbienne dominante du méthylmercure dans l'eau (Figure 39).

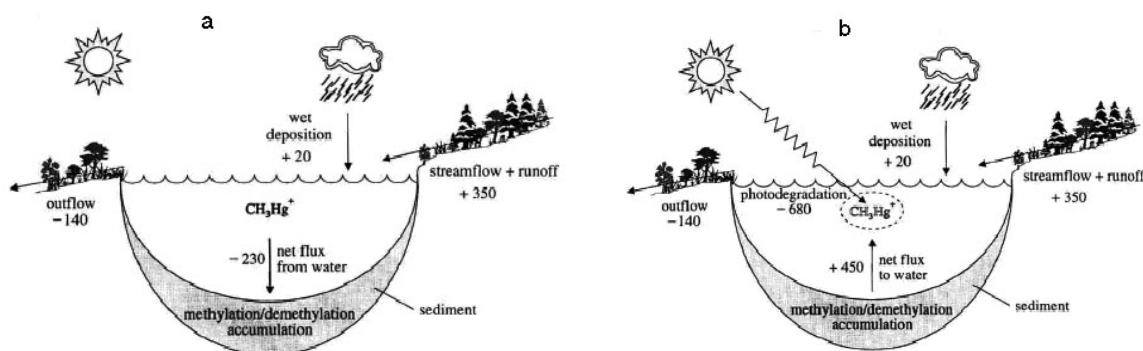


Figure 39 : *Budget annuel préliminaire de méthylmercure dans un lac en absence (a) et en présence (b) de photodégradation dans le cycle de méthylmercure. Le flux net est le résultat de la méthylation, déméthylation et accumulation dans les sédiments [91].*

Plus récemment, une étude a été menée sur la photodégradation indirecte par les radicaux libres  $\text{OH}^\bullet$  (qui pourraient être formés photochimiquement dans les surfaces marines sous rayons solaires 290 nm). En présence de radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , on obtient du  $\text{Hg}^{2+}$ , du  $\text{Hg}^0$ , du  $\text{CHCl}_3$  et du formol. Le même type de résultat pourrait être obtenu par simple exposition aux UV selon un mécanisme de décomposition photocatalytique implicite du fait des terres.

#### **Réduction électrochimique.**

Plusieurs études ont été faites. Les mécanismes sont apparemment complexes avec deux potentiels de réduction, l'un à  $-0,3\text{V}$  et l'autre à  $-1,2\text{V}$ . La vitesse de balayage étant importante. Le mécanisme admis est la réduction du  $\text{CH}_3\text{Hg}$  avec formation de radicaux  $\text{MeHg}^\bullet$  qui ensuite se décomposent en  $\text{Hg}^0$  et  $\text{CH}_4$ .

#### **4.3.7.3. La stabilité relative des espèces**

L'ion méthylmercure est stable en milieu aqueux, et a une chimie assez proche du mercure avec hydrolyse en  $\text{MeHgOH}$  et formation de complexes avec de nombreux ligands inorganiques ( $\text{Cl}^-$ ) et organiques. De nombreux travaux ont été faits dans ce sens. De la même façon, il y a formation de nombreux complexes avec des molécules organiques à l'instar de ce qui se passe avec  $\text{Hg}^{2+}$ . Dans tous les cas de figure, les constantes de complexation sont en faveur de Hg et le  $\text{MeHg}^+$  n'est pas stable thermiquement et devrait se transformer en  $\text{Hg}^{2+}$ . Pourtant ce n'est pas ce que l'on constate. L'explication est à trouver dans la cinétique. A base température les vitesses de transformation sont excessivement faibles. Ce serait sans doute possible à plus haute température ou en présence de lumière.

A la lecture de ces constantes physicochimiques, en première analyse on ne comprend pas pourquoi les liaisons avec le S sont si fortes. En fait, la liaison  $\text{MeHgS}$  est une liaison thiol très forte, beaucoup plus forte que celle que l'on obtient avec le  $\text{Hg}^0$ . Cela explique leur stabilité et par la même occasion la nature des dégâts toxiques qui passent par de liaisons thiol avec les protéines, des peptides, nucléosides et nucléotides.

**5. Détermination des émissions de mercure en scénario de stockage de classe 1**

## 5.1. Prise en charge des déchets mercuriels en centre de stockage de classe 1

Les différentes étapes ou opérations unitaires que le déchet parcourt lors de sa prise en charge en centre de stockage de déchets dangereux sont présentées à la figure suivante

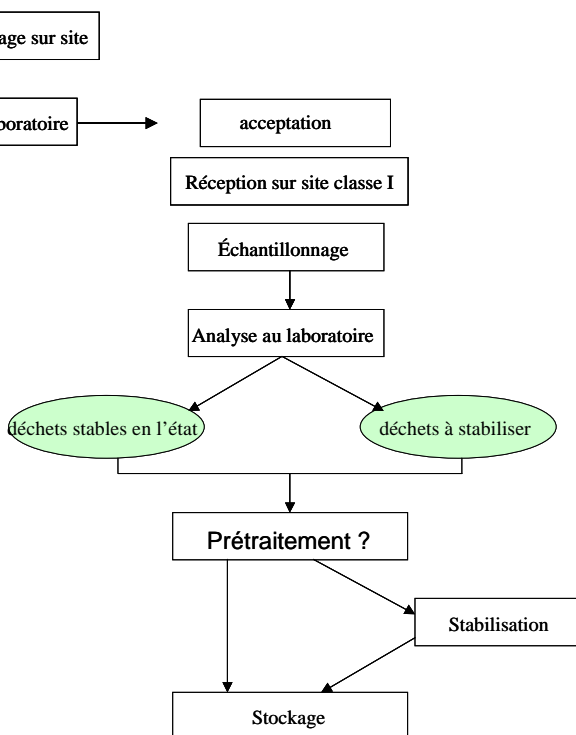


Figure 40 : *Différentes opérations unitaires lors de la prise en charge des déchets en CSDU 1*

### ➤ Procédure d'admission :

L'arrêté ministériel du 31 décembre 2002 définit comme critère d'admission pour le mercure une fraction extraite du déchet par le test de potentiel polluant inférieure à 2 mg/kg de matière sèche. La « charte qualité » FNADE du « métier stockage des déchets » définit des valeurs guides complémentaires en termes de teneur en mercure pour l'admission des terres, excluant ainsi l'admission en centre de classe 1 les terres contenant plus de 100 mg d'Hg/kg de matière sèche de déchet entrant.

En règle générale, les terres polluées acceptées en centre de stockage sont stockées directement (ne sont pas à stabiliser car elles respectent le seuil de 2 mg d'Hg/kg lixiviable).

L'analyse du mercure sur brut est une opération exceptionnelle car dans le cadre de la procédure d'admission, les terres dont la teneur en mercure est supérieure à 100 mg/kg sont généralement déjà identifiées par le producteur pour être orientées vers d'autres filières de traitement.

Pour être admis dans une installation de stockage, les déchets doivent satisfaire à une procédure d'acceptation composée de trois niveaux (contrôles chimiques en laboratoire) : la caractérisation de base, la vérification de la conformité, et la vérification sur place (**annexe 6**). Un déchet ne peut être admis dans une installation de stockage qu'après délivrance par l'exploitant au producteur ou détenteur, d'un certificat d'acceptation préalable. Ce certificat est établi au vu des résultats de la caractérisation de base et de la vérification de la conformité à la réglementation [22].

➤ Réception d'échantillon

Il y a réception d'un échantillon de quelques kilos de déchets sur le site en contenant adapté pour faire l'objet d'une caractérisation de base, ou s'il s'agit d'un déchet de production régulière, d'une vérification de la conformité. Dans les deux cas, l'échantillon devra faire l'objet du test de potentiel polluant X30-402-2 s'il est granulaire ou X31-211 s'il est massif ;

➤ Analyse au laboratoire ou caractérisation de base

Le laboratoire a pour mission d'effectuer la caractérisation de base du déchet, qui consiste notamment en une analyse de la composition du déchet et de son comportement en matière de lixiviation (test de potentiel polluant), selon des méthodes normalisées.

On effectue une préparation de l'échantillon, un essai de lixiviation, une analyse des extraits sur éluats ou sur brut (minéralisation), un test de siccité, et de pH. Les mesures appropriées de protection des travailleurs sont prises, (labo sous dépression, hottes aspirantes).

➤ Réception des déchets et échantillonnage

Lorsque les conditions d'admission sont vérifiées, un échantillon est prélevé dans le camion, ou constitué par prélèvements successifs lors du déchargement. La conformité est vérifiée avec la caractérisation de base faite en amont sur l'échantillon préliminaire ; la vérification sur place est effectuée.

Dans le cas de déchets stables en l'état, le parcours du déchet de la réception jusqu'au stockage est linéaire : les déchets sont transportés directement en alvéoles de stockage.

➤ Stabilisation

S'il s'avère que lors de la caractérisation de base, le critère de 2 mg d'Hg/kg lixiviable n'est pas respecté, le déchet doit être stabilisé. A l'heure actuelle ce scénario n'a pas été mis en œuvre en pratique par les exploitants de classe 1 pour les déchets mercuriels. La stabilisation dite à froid à base de liants minéraux est le principal procédé développé à l'échelle industrielle. Cette technique permet d'assurer la rétention chimique de certains éléments composants du déchet (stabilisation), leur rétention physique par incorporation dans une matrice poreuse (sous réserve de leur intégration dans les hydrates formés) et d'augmenter sa résistance mécanique (solidification), dans le but de réduire le transfert des polluants présents dans le déchet vers le milieu qui l'accueille. Les lixiviats, provenant de la percolation des eaux météoriques dans le massif de déchets, sont recyclés en eaux de gâchage pour la stabilisation.

➤ Stockage

L'installation de stockage est divisée en casiers hydrauliquement indépendants de 10 000 m<sup>2</sup> maximum, l'objectif étant de maîtriser les interactions entre le déchet et son environnement. Ces zones de stockage sont elles-mêmes constituées d'alvéoles distinctes pour les déchets stables en l'état et les déchets stabilisés par liants minéraux.

Afin de faciliter le drainage des lixiviats, une géomembrane manufacturée, chimiquement compatible avec les déchets stockés et mécaniquement acceptable au regard des caractéristiques géotechniques du site, est installée sur le fond et les flancs de l'installation de stockage [22].

Le stockage se fait selon le site soit en vrac, soit en alvéole séparée (dans le cas de gros chantiers de démantèlement), soit avec les autres types de déchets, mais la zone de stockage est identifiée. Il y a recouvrement provisoire évitant les émissions directes des déchets (après chaque déchargement). Les travailleurs accédant à la zone ont un masque et un détecteur de vapeurs de mercure, les cabines d'engins sont en surpression. Un suivi médical est effectué.

Les déchets peuvent aussi être stockés en big-bags (dont la fonction est plus celle de transfert que de conditionnement), dans une zone destinée au stockage des déchets en big-bags. Ils sont disposés en ligne, et recouverts par d'autres big-bags (intervalle de temps d'une heure). La typologie des déchets stockés est variée, mais on peut noter en particulier la présence de quantités importantes de Boues d'Hydroxydes Métalliques et de déchets stabilisés.

## 5.2. Estimation du terme source

### 5.2.1. Les leçons de l'étude de la chimie

Avant de passer en revue les différents déchets, il convient de rappeler les principes qui ressortent de l'étude de la chimie du mercure.

La seule espèce qui puisse rendre le mercure insoluble est le HgS. La solubilité du HgS se situera, en fonction du pH et de la teneur en soufre, entre  $10^{-9}$  et  $10^{-17}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  ou  $2 \times 10^{-7}$  et  $2 \times 10^{-15}$  g/litre. Dans ce cas, il n'y a à priori aucune émission détectable en solution. Par contre, si le produit est stocké en milieu humide et oxydant, il peut y avoir une oxydation lente du soufre et par là même une solubilisation avec une formation de Hg°. La barrière théorique est donnée par l'équation :

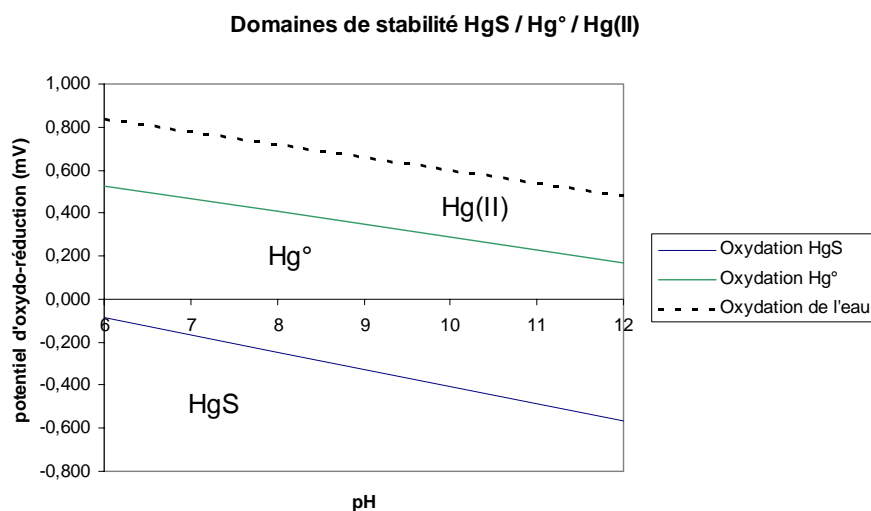
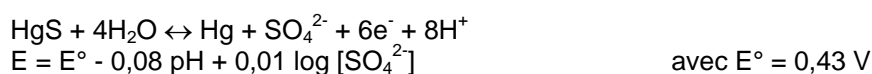
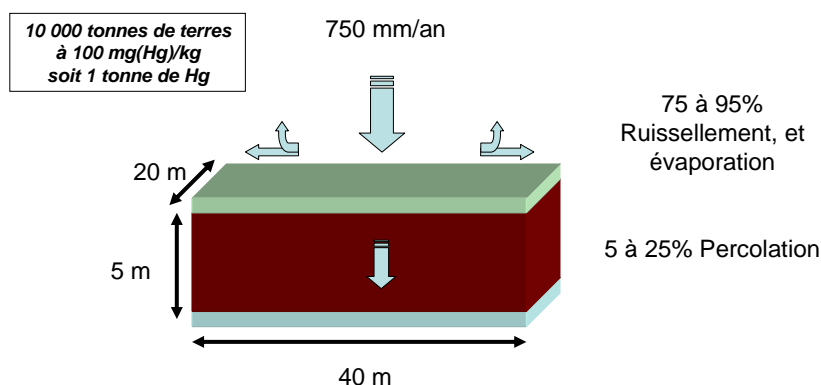


Figure 41 : Domaines de stabilité des formes réduites et oxydées du mercure en fonction du pH et du potentiel d'oxydo-réduction

La littérature [50] [51] prévoit que sur un an, pour 1  $\text{m}^2$  de surface de HgS, la solubilisation du soufre serait de 720 à 2160  $\mu\text{moles}$  par an soit 0,14 à 0,42 g de Hg par an. Si le HgS fait 1  $\text{m}^2/\text{g}$  (considérant qu'il s'agit de sphères de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre et de 7.8  $\text{g}/\text{cm}^3$  de densité), en deux ans il est produit environ 1 gramme de Hg. Un gisement de 10 000 T à 100  $\text{mg}/\text{kg}$  contient 1000 kg de mercure. Si il fait 1  $\text{m}^2/\text{g}$ , cela fait 10<sup>6</sup>  $\text{m}^2$  et donc en deux ans tout le Hg est restitué sous forme Hg°.

Cette estimation reste toutefois conditionnée par la limite de solubilité du mercure. Ainsi, si le mercure solubilisé reste sous forme Hg°, la solubilisation sera limitée par une solubilité de 20  $\mu\text{g}/\text{l}$ . La solubilisation pourra être beaucoup plus importante si le mercure est présent sous forme d'hydroxyde (la solubilité de  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  est de 60  $\text{mg}(\text{Hg})/\text{l}$ ) et plus encore sous la forme  $\text{HgCl}_2$  (solubilité de 60  $\text{g}(\text{Hg})/\text{l}$ ).

Pour estimer la concentration maximale en mercure dans la solution en contact avec le déchet, il convient de prendre en compte la quantité d'eau en contact avec les déchets d'une part et la solubilité du mercure dans l'eau d'autre part. Le schéma suivant présente l'estimation de la concentration en mercure à partir d'un modèle de scénario de stockage de 10 000 tonnes de terres contenant 100 mg/kg de mercure.



$$V_{(\text{EAU})} \text{ Hyp basse : } 750 \text{ Litres} \times 800 \text{ m}^2 \times 5\% = 30 \text{ m}^3/\text{an}$$

$$\text{Hyp haute : } 750 \text{ Litres} \times 800 \text{ m}^2 \times 25\% = 150 \text{ m}^3/\text{an}$$

$$M_{(\text{Hg solubilisable})} \text{ Hyp basse : } 0,14 \text{ g/m}^2 \cdot \text{an} \times 10^6 \text{ m}^2(\text{HgS}) = 140 \text{ kg}(\text{Hg})/\text{an}$$

$$C_{(\text{Hg solubilisé})} \text{ Hyp basse : } 140 \text{ kg}(\text{Hg})/\text{an} / 150 \text{ m}^3/\text{an} = 930 \text{ mg/l} \gg 20 \text{ } \mu\text{g/l}$$

$$\text{Hyp haute : } 140 \text{ kg}(\text{Hg})/\text{an} / 30 \text{ m}^3/\text{an} = 4700 \text{ mg/l} \gg 20 \text{ } \mu\text{g/l}$$

Figure 42 : Modèle de scénario de stockage de déchets

S'il s'agit de  $\text{Hg}^0$ , la solubilisation restera limitée à  $20 \text{ } \mu\text{g/l}$  ce qui nous conduit à estimer le flux annuel de mercure solubilisé entre 0.6 et 3 g/an. Dans ces conditions, plusieurs centaines de milliers d'années seraient nécessaires pour solubiliser la totalité de la tonne de mercure contenu dans les 10 000 tonnes de terre stockées, si on exclut les pertes par volatilisation.

Si le mercure est sous forme  $\text{Hg}(\text{II})$ , à l'état sec, il sera sous forme  $\text{HgO}$  ou  $\text{HgCl}_2$ . Ces produits sont très solubles. Compte tenu des faibles concentrations en mercure dans les déchets, en présence d'eau, on aura, comme le montre la figure suivante, les formes :  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgOHCl}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , voire  $\text{HgOHCO}_3^-$ .

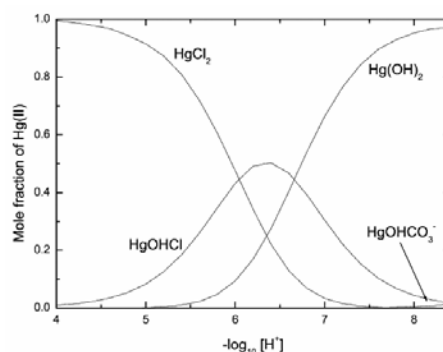


Figure 43 : Courbes de distribution de  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .  
Concentration totale  $[\text{Cl}^-]_{\text{T}} = 0,23 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{T}} = 0,42 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{T}} = 0,7 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$ .  
Concentration totale  $[\text{Hg}]_{\text{T}} = 1 \text{ nmol dm}^{-3}$ .  
La fugacité du  $\text{CO}_2 = 370 \text{ } \mu\text{bar}$ .  $\log K_{10}[\text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{aq})] = -1,5$ .



Sur la base du même scénario modèle mais en considérant que le mercure est solubilisé sous la forme  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , la concentration en mercure restera limitée à 60 mg/l, ce qui nous conduit à estimer le flux annuel de mercure solubilisé compris entre 1.8 et 9 kg/an. Dans ces conditions, il faudrait compter entre 110 et 550 ans pour solubiliser la totalité de la tonne de mercure contenu dans les 10 000 tonnes de terres stockées.

Dans le cas de la forme  $\text{HgCl}_2$ , la concentration en mercure ne sera pas limitée par la limite de solubilité (60 g/l), ce qui nous conduit à estimer le flux annuel de mercure solubilisé compris entre 140 et 420 kg/an. Dans ces conditions, la masse totale de 1 tonne de mercure serait entièrement solubilisé dans une durée comprise entre 2 et 7 ans.

En fait les choses sont plus complexes que cela, car il y a possibilité d'adsorption des ions  $\text{Hg}(\text{II})$  sur des solides comme l'alumine, la silice, l'oxyde de fer ou des argiles. Ces oxydes vont disposer de sites OH (1 à 3 sites/nm<sup>2</sup>) sur lesquels les cations pourront s'adsorber. La quantité adsorbée va dépendre du pH et de la surface spécifique. Cette quantité de mercure susceptible d'être adsorbée est de l'ordre de 0,3 mg/m<sup>2</sup> (1 nm<sup>2</sup> = 10<sup>-18</sup> m<sup>2</sup>). On peut mettre 1 atome de  $\text{Hg}(\text{II})$  sur 1 nm<sup>2</sup>, donc 10<sup>+18</sup> sur 1m<sup>2</sup> c'est à dire 0,15 × 10<sup>-5</sup> mole ou 0,30 × 10<sup>-3</sup> g (200 g = 6 × 10<sup>23</sup> atomes).

Ainsi, en ne considérant que l'influence des oxydes de fer et d'aluminium présents dans le sol sur l'adsorption de  $\text{Hg}(\text{II})$ , on peut estimer les quantités de mercure potentiellement adsorbées dans 1 kg de sol de la manière suivante, d'après les valeurs de surface spécifique classiquement rencontrées dans la littérature :

Oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium	Valeur minimale	Valeur maximale
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	100 [125]	800 [125]
Nombre de sites OH par nm <sup>2</sup>	1	3
Quantité de Hg adsorbé mg / m <sup>2</sup> d'oxyde	0.02 [106]	1
Quantité de Hg adsorbé mg / g d'oxyde	2	800
Masse de particules d'oxyde dans le sol g / kg	100 [126]	300 [126]
<b>Quantité de Hg adsorbé mg / kg de sol</b>	<b>20</b>	<b>240000</b>

Il apparaît donc qu'une fraction importante allant de 20% à 100% du mercure contenu dans une terre admissible en centre de classe 1 (teneur maximale de 100 mg/kg) peut se trouver sous forme adsorbée aux oxydes de fer et d'aluminium. On notera toutefois que ce type de rétention n'est pas stable est que des échanges d'ions sont possibles en fonction de la présence de différents anions et/ou cations. En particulier, il a été montré [106] qu'une augmentation de la concentration en chlorures avait une influence négative sur l'adsorption de  $\text{HgCl}_2$  à la surface d'oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium.

L'équilibre caractéristique de partage entre une phase libre en solution et sa forme adsorbée avec le sol est décrit d'ordinaire par le paramètre  $K_D$  :

$$K_D = \frac{\text{Soluté adsorbé (mg/kg)}}{\text{Soluté en solution (mg/l)}}$$

Les ordres de grandeur de  $K_D$  concernant une phase dissoute (aqueuse) de mercure et un sol vont de 19 à 300 L/kg, d'après les données recueillies par l'INERIS [12]. Ainsi, en dehors de l'influence de fortes concentrations en chlorures, le mercure présent sous une forme soluble au contact avec un sol sera adsorbé suivant un facteur allant de 19 à 300 fois la concentration restant en solution. Cela signifie que dans le cas d'un modèle constitué d'1 kg de sol, présentant un ratio L/S instantané de 0.15 L/kg en contact avec une solution initiale présentant une concentration de 60 mg/l (limite de solubilité de la forme  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ), la quantité de mercure serait partagée de la manière suivante selon la valeur du  $K_D$  :

$K_D$	19	300
Proportion de Hg adsorbé	99,2%	99,95%
Proportion de Hg en solution	0,8%	0,05%
C(Hg) ads à l'équilibre (mg/kg)	8,93	8,996
C(Hg) solution à l'équilibre (mg/l)	0,47	0,03

Les conditions favorables à la méthylation du mercure par des bactéries sulfato-réductrices sont résumées dans le tableau suivant :

<b>Facteurs Physico-Chimiques</b>	<b>Effet sur la méthylation</b>
Sulfates [94]	Favorisée pour une concentration entre 200 et 500 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ , et diminue à des concentrations plus élevées.
Teneur en oxygène [65]	Favorisée en milieu anoxique
Température [95]	Favorisée avec l'augmentation de la température de 10 à 35°C et diminue ensuite. Le processus est inhibé à 90°C.
Potentiel redox [67]	Favorisée à un potentiel redox de -220 mV.
pH [95]	Stimulée à pH entre 6 et 7 et diminue significativement à pH > 8.
Salinité [62]	Défavorisée à des concentrations élevées en sels. 0,5 mol $\text{dm}^{-3}$ de sodium est la concentration optimale pour la bactérie <i>Desulfovibrio desulfiricans</i> (activités de croissance et de méthylation).

Tableau 19 – Conditions physico-chimiques favorables à la méthylation de mercure

La méthylation du mercure sera en revanche défavorisée dans les conditions suivantes :

<b>Facteurs Physico-Chimiques</b>	<b>Effet sur la méthylation</b>
Sulfures [59]	Formation du précipité insoluble HgS qui résiste à la méthylation.
Bicarbonate [96]	Ralentit la méthylation.
Acidification [97]	Défavorisée avec l'acidification par l'acide chlorhydrique ou sulfurique (ex : à pH = 4,5 le taux d'inhibition est de 65 %).
Nitrates [97]	Défavorisée en présence de nitrates $\text{NO}_3$ (ex : l'ajout de $\text{HNO}_3$ jusqu'à un pH = 3,5 inhibe complètement la méthylation).
Perchlorates [95]	$\text{KClO}_4$ entraîne une diminution significative de la constante de méthylation alors que $\text{KCl}$ et $\text{CaCl}_2$ provoquent une légère diminution.

Tableau 20 – Conditions physico-chimiques défavorables à la méthylation de mercure

*Note : Compte tenu des conditions défavorables au développement d'une microflore bactérienne en centre de stockage de classe 1 (faible teneur en matière organique) la méthylation du mercure n'a pas été envisagée dans la suite de l'étude. Néanmoins, il conviendra d'envisager l'existence d'un tel phénomène en conditions réductrices et en absence de sulfures.*

### 5.2.2. Le comportement du mercure associé aux déchets

Nous avons établi précédemment la liste des déchets et des teneurs en mercure dans chacun de ces déchets (voir tableau suivant). Nous avons considéré successivement les déchets suivants :

Nature de déchet	Gisement de déchet	Forme majoritaire de mercure	Teneur en mercure	Flux Hg	Mode de stockage
Gravats de démolition	240 à 400 000 t	Hg°	10 à 400 mg/kg	• 2 à 160 t (avant prétraitement)	• Vrac • Big bag • Stabilisé
Terres polluées	100 à 500 000 t	Hg°	10 à 100 mg/kg	• 10 à 50 t (avant prétraitement)	• Vrac • Big bag • Stabilisé
REFIOM • Gâteaux de filtration • REF secs • Cendres volantes • Charbons actifs d'UIOM	400 000T • 15 à 50 000 t/an • 50 à 120 000 t/an • 90 à 130 000 t/an	• HgCl <sub>2</sub> • Hg° ou HgCl <sub>2</sub> • Hg° ou HgCl <sub>2</sub> • Hg°	1* à 50 mg/kg • 20* à 750 mg/kg • 1* à 75 mg/kg • 1* à 30 mg/kg	0,4 à 20 t/an	Stabilisé
Autres REF et charbons actifs • Produits en fin de vie • Production de chlore • Sidérurgie • Production d'énergie • Ciment et chaux	qq t/an 400 à 600 t/an 130 000 t/an 110 000 t/an 0 à 230 000 t/an	HgS ou Hg°	50 à 100 mg/kg 20 à 100 mg/kg 50 à 100 mg/kg 50 à 100 mg/kg 50 à 100 mg/kg	qq kg/an 8 - 12kg/an 6 - 13 t/an 5 - 11 t/an 0 - 23 t/an (avant prétraitement)	• Big bag • Stabilisé
Poudres de tubes fluorescents démercurisées	280 t/an	Hg°	< 10 mg/kg	0,5t/an (avant prétraitement)	Big bag

\* Estimation d'exploitants de centre de stockage (SITA FD ; SECHE)

Compte tenu de leur faible teneur en mercure et du faible gisement global de mercure qu'elles représentent, les poudres de tubes fluorescents démercurisées n'ont pas été examinées dans ce chapitre.

### 5.2.2.1. Terres polluées et gravats

Selon le potentiel redox et le pH, on va se trouver en présence de  $\text{Hg}^\circ$  ou de  $\text{Hg(II)}$ . La limite d'existence en absence de soufre est située de part et d'autre de l'équation  $E = 1,036 - 0,06 \text{ pH} + 0,03 \log [\text{Hg(OH)}_2]$ . A pH 7, l'oxydation du mercure a lieu à partir de  $E = 0,5$ . A pH 14, l'oxydation du mercure a lieu à partir de  $E = 0,2$ . Cet équilibre est parallèle à celui de l'oxydation de l'eau et très proche numériquement  $E = 1,20 - 0,06 \text{ pH}$ . On retrouve ainsi l'observation selon laquelle le  $\text{Hg}^\circ$  sera difficilement oxydable et qu'il y a peu de chance de trouver du  $\text{Hg(II)}$  dans les sols.

Si on est en présence de  $\text{Hg}^\circ$  exclusivement, la solubilité du mercure sera normalement inférieure ou égale à  $20 \mu\text{g/l}$ .

#### Domaines de stabilité $\text{Hg}^\circ / \text{Hg(II)}$

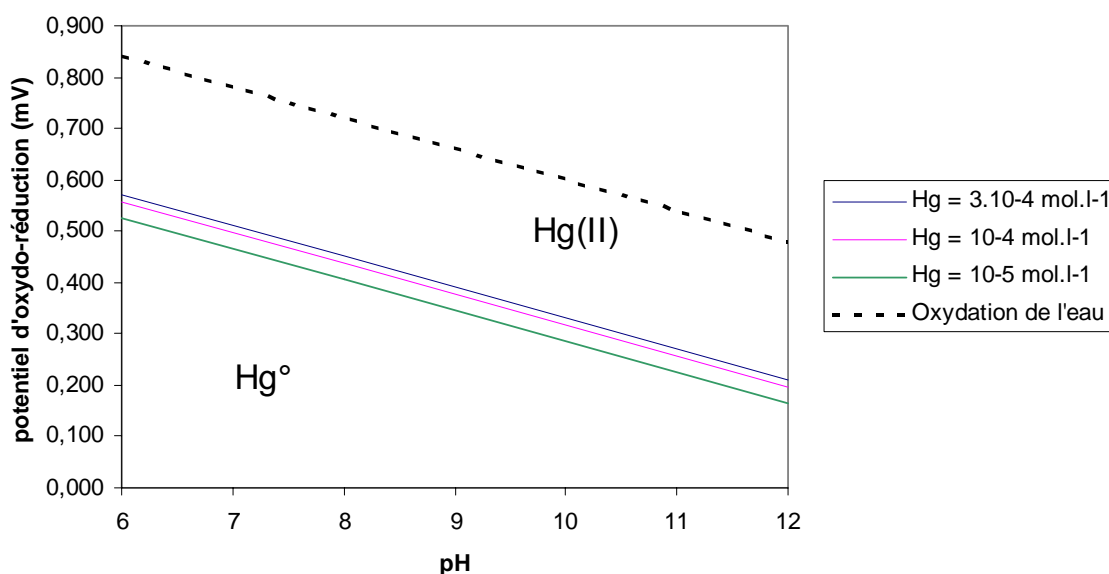


Figure 44 : Domaine de stabilité des formes  $\text{Hg}^\circ$  et  $\text{Hg(II)}$  en fonction du potentiel d'oxydo-réduction et du pH dans la gamme de pH 6 à 12

En présence de soufre, le mercure sera sous la forme  $\text{HgS}$  si le milieu est pauvre en oxygène. La solubilité de  $\text{HgS}$  est alors fonction du rapport de concentration  $[\text{S}] / [\text{Hg}]$  et du pH mais elle reste d'une manière générale (pour des valeurs de pH neutre à basique) inférieure à  $10^{-9} \text{ mole/l}$  soit  $0,2 \mu\text{g/l}$  tant que le milieu reste réducteur. Dans le cas où le milieu deviendrait humide et oxydant (présence d'oxygène dissous), le risque existe de former  $\text{Hg}^\circ$  voire  $\text{Hg(II)}$

Si on est en présence partiellement de  $\text{Hg(II)}$ , on peut atteindre une solubilité théorique de  $60 \text{ mg/l}$  par hydrolyse ( $\text{Hg(OH)}_2$ ) jusqu'à  $60 \text{ g/l}$  par complexation avec des chlorures ( $\text{HgCl}_2$ ). Il convient de ne pas négliger cette dernière hypothèse compte tenu de la présence possible de concentrations importantes en chlorures dans le lixiviat. Comme cela a été montré au chapitre 5.2.1, le mercure, même sous forme oxydée présente de fortes chances de se trouver en majorité adsorbé sur les oxy-hydroxydes du sol.

D'après les travaux de Sanchez et Kosson [98], le relargage du mercure contenu dans des terres polluées placées en site de stockage peut être déterminé selon une approche probabiliste basée sur un modèle simple de relargage par percolation à l'équilibre et de l'analyse statistique des données de terrain compilées dans la base de l'US EPA « Leach 2000 ». Ces travaux ont été menés pour les trois configurations de stockage suivantes : 1) Décharge de déchets solides municipaux ; 2) décharge de déchets dangereux ; 3) décharge de déchets industriels en mélange. Nous observerons uniquement les résultats obtenus dans le second cas.

Les propriétés intrinsèques de comportement à la lixiviation de terres polluées par 4500 mg/kg de mercure ont été caractérisées en laboratoire (capacité de neutralisation acide, solubilité du mercure en fonction du pH, taux de relargage de mercure) pour élaborer un modèle de relargage du mercure par percolation basé principalement sur l'influence du pH sur la solubilité.

Des données historiques de pH de lixiviat de décharge et de quantité annuelle de génération de lixiviat ont été utilisées pour dériver des fonctions de distribution de probabilité de valeurs de pH et de ratio L/S qui seraient susceptibles d'être en contact avec les terres stockées sur une période de 100 ans.

D'après les auteurs, le pH des lixiviats s'élèverait, avec une probabilité de 95%, à 10.7 et le ratio L/S cumulé sur 100 ans à 32. La solubilité du mercure dans les lixiviats serait, avec une probabilité de 95% de **0,11 mg/l** alors que la solubilité issue du modèle de percolation s'élève à environ **1 mg/l**. Ils estiment ainsi (pour 95% de probabilité) le relargage de mercure d'une décharge de déchets dangereux sur une période de 100 ans à environ 0,4 mg/kg alors que le relargage des terres polluées par le mercure s'élèverait quant à lui, à l'issue d'une même période, à 45 mg/kg.

De telles valeurs de solubilité correspondent à des formes oxydées du mercure.

La même modélisation a été appliquée aux mêmes terres ayant subi chacune un des traitements suivants :

1. désorption thermique sous vide ;
2. stabilisation / solidification au moyen de ciment Portland
3. stabilisation / solidification au moyen d'additifs non spécifiés
4. stabilisation par encapsulation et amalgame avec un ciment au polymère de sulfure.

La comparaison des niveaux de relargage montre que les deux solutions de stabilisation / solidification entraînent une augmentation du relargage d'un facteur 6 à 8 par rapport à l'absence de traitement. La désorption thermique entraîne une diminution du relargage de mercure mais cette évaluation ne tient pas compte des conditions de gestion du mercure transféré. Enfin, le dernier procédé paraît le plus efficace pour stabiliser le mercure, diminuant le relargage d'un facteur 5.

En ce qui concerne l'émission de vapeurs de mercure, on va être en condition d'adsorption ou de désorption en fonction de la concentration du mercure dans l'air, de la température du sol, des précipitations et du rayonnement solaire [99].

Les travaux de Wallschlager et de ses collaborateurs [100] sur les émissions de mercure dans l'air à partir de sol pollué par une concentration de 10 mg/kg de mercure dans la plaine alluviale de l'Elbe montrent que le profile de concentration dans l'air diminue très rapidement avec la distance depuis la surface du sol. Les concentrations relevées dans l'air depuis la surface vont en effet de 12 ng/m<sup>3</sup> à 5 cm à 4 ng/m<sup>3</sup> à 50 cm. Le flux surfacique horaire est estimé à 50 ng/m<sup>2</sup>.h.

Les auteurs montrent que les évènements pluvieux génèrent deux phénomènes émissifs distincts et successifs conduisant à une augmentation de la concentration en mercure dans l'air d'un facteur 2 à 3 : le premier, consiste en un déplacement de l'air du sol, chargé en mercure volatil, chassé par l'eau de pluie vers l'atmosphère. Par la suite, du mercure présent dans le sol serait mobilisé en solution aqueuse par complexation avec des substances humiques avant d'être évaporé à son tour.

D'après la synthèse des connaissances de Schlüter [101] sur l'évaporation de mercure à partir de sols des flux d'évaporation de mercure de l'ordre de 0.01 à 1 g/m<sup>2</sup>.h seraient émis à partir de sols contenant entre 50 et 200 mg/kg dans une gamme de température allant de 7°C à 28°C. De telles concentrations dans l'air ambiant ne sont généralement rencontrées que dans les 10 premiers centimètres au dessus du sol.

Dans les terres, en milieu humide, le risque de formation du méthylmercure est présent mais relativement limité dans la mesure où la teneur en matière organique est relativement faible. Le BRGM [102] montre que la seule forme stable de mercure organique que l'on rencontre dans les sols est la forme mono-méthylmercure et que leur proportion est en règle générale de l'ordre de 0,1% de la teneur en mercure total et peut aller jusqu'à 5% en présence de grandes quantités de matière organique. Une teneur donnée par la littérature [52] est de 0,3 à 23 µg/kg. Sauf à être en milieu très réducteur, on doit être sous forme de MeHg(OH) lié à des éléments organiques dans les sols. Ce composé est soluble et faiblement volatil.

#### **Comportement du mercure en centre de stockage**

Si on est en présence de Hg<sup>0</sup> au départ, le mercure reste avec sa tension de vapeur. S'il n'est pas confiné, il y aura une émission lente mais constante de Hg<sup>0</sup> gaz.

Si le déchet est stabilisé, les vapeurs de Hg<sup>0</sup> vont diffuser dans la matrice de ciment avec une vitesse de diffusion permettant selon Hamilton [103], d'atteindre la concentration de vapeur saturante d'un volume de 1 litre à l'issue de 24 heures contre 2 heures pour le Hg<sup>0</sup> non stabilisé.

Lors de la stabilisation, si on est en milieu oxydant, on va transformer le Hg<sup>0</sup> en Hg(II) et ce dernier sera soluble. Ce mercure se retrouvera dans le lixiviat du centre de stockage.

Si on est en présence de mercure soluble et au-delà des valeurs du critère d'admission, si on le stabilise par du ciment, si on n'est pas en milieu réducteur, le Hg(II) va être dilué mais restera soluble. Il passera bien évidemment dans le lixiviat. Si on est en milieu plutôt réducteur ce que semble montrer les résultats de la publication d'Hamilton, il se transformera dans le temps en Hg<sup>0</sup> créant une source de vapeur. Paradoxalement le Hg<sup>0</sup> naissant va se mettre très vite en équilibre avec sa pression partielle. Selon Hamilton, ceci se passe en moins d'une heure.

La solution pour stabiliser le mercure consiste à s'assurer d'un milieu réducteur, à ajouter du soufre en quantités stœchiométriques pour former HgS et à placer le déchet en conditions non oxydantes. Dans ces conditions, l'émission de mercure n'est pas détectable.

#### **5.2.2.2. Résidus de neutralisation des fumées**

Cela concerne tous les procédés de combustion. En sortie vont se trouver du Hg<sup>0</sup> et du HgCl<sub>2</sub>. Le Hg<sup>0</sup> normalement n'est pas retenu par les procédés de traitement des gaz acides. Comme on va le voir il faudra prévoir un abattage par du charbon actif ou un moyen équivalent [104]. Normalement dans les résidus de traitement des gaz acides, que ce soit en procédé sec ou humide, il n'y a pas de mercure Hg<sup>0</sup>. Il n'y a que des espèces solubles. Il y a quand même une exception, le "mercure particulaire" qui se forme lors de la combustion du charbon en présence de chlore. La composition de ces particules est mal décrite et il faudrait pousser plus loin l'investigation. D'une manière générale, des procédés de combustion il sort du HgCl<sub>2</sub>, voir du HgO et exceptionnellement du HgSO<sub>4</sub>. Ce dernier produit n'étant pas stable en milieu aqueux. On va donc être en présence de Hg(II) qui comme nous l'avons déjà dit est très soluble dans l'eau. La solubilité potentielle peut être atténuée par la présence d'oxydes sur lesquels les ions Hg<sup>2+</sup> peuvent s'adsorber [99] [105] [106].

### 5.2.2.3. Résidus d'UIOM

Les gâteaux de filtration humide ou semi humide. La stœchiométrie étant facilement atteinte, il y a une faible quantité de gâteau (3 à 5 kg en MS) à la tonne d'OM. Les procédés secs par contre nécessitent un excès par rapport à la stœchiométrie. S'agissant du chlore, avec la chaux on ne forme pas le chlorure mais l'oxychlorure. On doit donc en mettre théoriquement deux fois plus. Aujourd'hui, on doit être à 4-5 fois plus que la quantité requise par la stœchiométrie. Au chapitre 3, nous nous étions appuyés sur des résultats de lixiviation selon le test X31-210 publiés en 1999, que nous rappelons dans le tableau suivant.

Type de résidu	Lixiviat mg/l	Gâteau mg/kg	Taux de lixiviation
REF procédé humide	1,5/7,1	1012/1119	0,1-1
Cendres Volantes	0,04/0,07	19/28	0,2
REF procédé sec	0,15/0,31	36/36	0,4-1,3

Certains lixiviats de REF issus de procédé sec et humide sont au dessus de la limite (0.2 mg/l) correspondant au seuil de 2 mg/kg de fraction lixiviable en mercure. Par contre, le taux de lixiviation qui devrait être théoriquement de 10, si le mercure était soluble, est beaucoup plus faible. Ceci va dans le sens d'une rétention de Hg(II) qui s'adsorbe sur les oxydes en présence ou d'une encapsulation de Hg<sup>0</sup> dans les particules solides des REF. D'après les estimations de SITA FD et de SECHE, les gâteaux de filtration présenteraient à présent des teneurs en mercure plus faibles, de l'ordre de 20 à 30 mg/kg en raison des moindres quantités de mercure rejetées dans les OM. Si le rapport des concentrations entre gâteau de filtration et REF secs est conservé, la teneur en mercure des REF secs serait de l'ordre de 1 mg/kg.

### 5.2.2.4. Résidus de la sidérurgie / production d'énergie

On a le même dispositif d'épuration, mais plutôt des dispositifs humides. On devrait aboutir aux mêmes résultats. Mais nous n'avons aucune donnée sur le sujet. Compte tenu des valeurs estimées au chapitre 3 de 50 à 100 mg/kg, on devrait être au dessus mais pas loin de la limite de 0,2 mg/l au test X31-210. Il faudrait avoir des valeurs sur des cas réels.

#### **Comportement du mercure en centre de stockage**

Si les résultats de lixiviation sont conformes au seuil réglementaire, ce peut être la conséquence d'une adsorption du mercure Hg(II) sur des oxydes. Ce type de rétention n'est pas stable puisque le mercure est présent sous une forme soluble qui peut être désorbée par échange d'ions.

Si le déchet est placé dans des conditions réductrices, il va y avoir formation de Hg<sup>0</sup> qui va avoir tendance à s'évaporer.

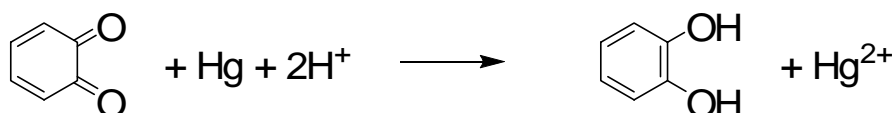
Si les résultats de lixiviation ne sont pas conformes, la stabilisation par liants hydrauliques seuls ne peut apporter qu'un effet de dilution. La solution pour stabiliser le mercure consiste à s'assurer d'un milieu réducteur, à ajouter du soufre en quantités stœchiométriques pour former HgS et à placer le déchet en conditions non oxydantes. Dans ces conditions, l'émission de mercure n'est pas détectable.

### 5.2.2.5. Résidus d'épuration par adsorption sur charbon actif

Le mercure dans les gaz sera capté par des produits spécifiques, principalement du charbon actif. C'est le cas dans la chimie du chlore des effluents gazeux, principalement l'hydrogène. La plupart des procédés de combustion, et notamment les UIOM, sont équipés d'un dispositif de piégeage des dioxines et des furanes. Ce piégeage se fera sur du charbon actif. C'est le cas des gaz naturels, des procédés pétrochimique et de raffinage (qui utilisent aussi des sels métalliques soufrés, principalement les sulfures de cuivre et les sulfures de cuivre et zinc). Il y a deux cas de figures : les charbons non sulfurés et les charbons sulfurés.

#### 5.2.2.5.1. Charbons non sulfurés

L'adsorption sur charbon non sulfuré n'est pas évidente a priori. On constate du reste qu'un charbon actif traité sous azote à 1200°K, quoique gardant sa porosité et sa surface, ne fixe pas le Hg° [107]. En fait la captation n'est possible que si il y a formation en surface de groupes oxygénés. Par contre ce ne sont pas tous les groupes oxygénés. Les lactones et groupements carbonyles sont les sites actifs pour l'adsorption du mercure. Les groupements phénols sont par contre des inhibiteurs. Les auteurs s'accordent à dire que pour qu'il y ait adsorption, il faut qu'il y ait oxydation de Hg°. Le couple oxydant est du type quinone/hydroquinone. La formation d'hydroquinone ou de phénol va dans le sens d'une réduction du potentiel d'oxydation d'où l'effet négatif du phénol. Les auteurs ne sont pas allés plus loin mais on peut penser à une adsorption du type :



La conséquence de ceci est que ce Hg<sup>2+</sup>, s'il reste en condition oxydante, conduira à un équilibre d'adsorption du type Langmuir (ou autre). La quantité fixée varie avec la concentration en Hg<sup>2+</sup> de la solution en contact avec le charbon actif. En présence d'une eau très pauvre en Hg, le Hg<sup>2+</sup> adsorbé va repasser en solution. S'il se retrouve en condition réductrice, il va y avoir formation de Hg° et émission dans l'air [103].

#### **Comportement du mercure en centre de stockage**

Logiquement, ces produits sont soumis à une distillation en température sous vide qui permet de récupérer la quasi-totalité du Hg°. Les charbons issus de cette distillation sont très pauvres en mercure. Leur acceptation en centre de stockage de classe 1 ne pose a priori pas de problème, d'autant que, comme cela a été dit plus haut, l'adsorption de Hg(II) sur des particules d'oxydes peut entraîner une faible fraction lixiviable dans les conditions du test de lixiviation X30402-2

Par contre si on les met directement en dépôt, dans les conditions oxydantes, ces charbons actifs seuls vont relarguer du Hg<sup>2+</sup>.

S'il se retrouve en conditions réductrices, il va y avoir formation de Hg° et émission dans l'air [103].



### 5.2.2.5.2. Charbons sulfurés

L'adsorption du mercure sur les charbons actifs non sulfurés est limitée à des températures d'adsorption basses (< 125°C), la capacité dynamique d'adsorption est faible de l'ordre de 1 pour mille [107] [108]. De ce fait, on privilégie aujourd'hui l'adsorption sur des charbons sulfurés. Les mécanismes d'adsorption sont assez bien décrits sur base des modèles classique d'adsorption [109]. Il y a plusieurs façons de préparer du charbon actif sulfuré : par imprégnation par une solution de soufre dans du tétrachlorure de carbone, par imprégnation de vapeur de mercure à différentes températures. La température maximum essayée est de 600°C sous azote [110] [111]. La température de fusion du soufre est de 114°C, la température de vaporisation est elle de 444.6°C. Paradoxalement, la perte de poids des charbons actifs (CA) est lente à 400°C. On peut imprégner les CA jusqu'à 10% de S. Ceci se fait au détriment de la surface spécifique qui chute de 1000 m<sup>2</sup>/g à 400 ou 800 selon la température et les conditions d'imprégnation. Il est même possible de ne rien perdre du tout [110]. Les CA sulfurés ont une plus forte capacité d'adsorption (on va jusqu'à 1% de soufre) et fonctionnent mieux à température élevée, c'est-à-dire à 140°C (c'est le contraire pour les CA non sulfurés). Semble-t-il, le responsable d'une forte imprégnation est la présence de soufre élémentaire type S<sub>2</sub> ou S<sub>4</sub>. Les charbons actifs peuvent aussi adsorber des composés Hg(II), sous forme de HgCl<sub>2</sub>, et ceci aussi bien en milieu gaz qu'en milieu humide. Plusieurs publications traitent de ce sujet [112]. Enfin, du charbon actif non sulfuré peut se comporter comme un CA sulfuré si dans le gaz il y a un équilibre favorable à H<sub>2</sub>S [113].

#### **Comportement du mercure en centre de stockage**

De la même façon que pour les non sulfurés, ces produits sont distillés sous vide partiel. Si on se réfère aux sites de Sepradyne, BMT, Batrec, etc. on parle d'un chauffage à 600°C sous un vide plus ou moins poussé (20" Hg) (voir aussi le brevet de Mobil US 4701212). Au final, on peut arriver à des teneurs très faibles en mercure.

Par ailleurs, dans ce cas le soufre est lié chimiquement au mercure. Ce point ne semble pas avoir été abordé dans la littérature, mais de toute évidence la liaison Hg—S est une liaison chimique et pour des teneurs relativement faibles en mercure, le charbon actif doit respecter la valeur limite de 2 mg/kg de fraction lixiviable.

En revanche, il peut y avoir un risque de relargage de HgS si ce charbon actif est exposé à un milieu oxydant humide.

#### 5.2.2.6. Résidus d'épuration du gaz naturel, du raffinage et de la pétrochimie

En raffinage, pétrochimie et dans les gaz naturels, le mercure doit être abattu à des niveaux très bas pour éviter des effets catalytiques indésirables ou des amalgamations avec les métaux catalytiques ou tout simplement les échangeurs (en aluminium par exemple). Dans ce marché, il y a principalement trois technologies: les charbons soufrés (avec ou sans catalyseurs) voir le brevet Mobil [114] [115]; le sulfure de cuivre sur alumine [116] [117]; le sulfure mixte de cuivre et zinc de Johnson Matthey [118]. Plusieurs autres solutions sur base de sulfure ont été évaluées [119] et il a été proposé le sulfure de sodium [120] [121]. Dans le cas des gaz naturels, le niveau de mercure est très faible. Il varie de 0,005 ppb à 220 ppb ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ), mais il doit être descendu très bas, en dessous de 0,01 ppb.

Les charbons actifs en plus d'être imprégnés de soufre (10 %) contiennent parfois des catalyseurs (US 4814152). En ce qui concerne les sulfures de métaux, la teneur en mercure en fin de cycle est de l'ordre de 2-3 % de Hg et 6 % de soufre.

##### ***Comportement du mercure en centre de stockage***

Compte tenu du soufre en présence, le mercure est présent sous forme de précipité HgS stable et peu soluble en conditions non oxydantes.

Compte tenu de leur teneur en mercure, certaines de ces masses de captation de mercure sont traitées dans les mêmes installations que celles où sont traités les charbons actifs. Ensuite les produits sont soit régénérés soit mis en dépôt en Classe I mais leur teneur en mercure est rendue beaucoup plus faible.

## 5.2.2.7. Synthèse du comportement du mercure associé aux déchets

Déchet	Teneur en mercure (mg/kg)	Forme initiale du mercure	Conditions initiales	Mobilité	Paramètres favorables à la mobilisation	Paramètres favorables à la rétention
<b>Gravats de démolition</b>	10 à 400	Hg°	Potentiel Redox : 120 à 320 mV pH 11 à 12	Faible solubilité (20µg/l) Volatilité importante	Réduction granulométrique libérant le mercure retenu dans la porosité des bétons Solubilisation par oxydation et complexation avec des chlorures ou de la matière organique Volatilisation par augmentation de la température et de contact avec les eaux de pluie	Précipitation en présence de soufre (HgS) et maintien de conditions réductrices Adsorption des espèces oxydées sur les oxyhydroxydes de fer et d'aluminium et maintien des conditions de pH et de concentration en espèces ioniques
<b>Terres polluées</b>	environ 100	Hg°	Potentiel Redox < 0,5 mV pH 7 - 8	Faible solubilité (20µg/l) Volatilité importante	Solubilisation par oxydation et complexation avec des chlorures ou de la matière organique Volatilisation par augmentation de la température et de contact avec les eaux de pluie	Précipitation en présence de soufre (HgS) et maintien de conditions réductrices Adsorption des espèces oxydées sur les oxyhydroxydes de fer et d'aluminium et sur la matière organique
<b>Résidus de neutralisation des fumées</b>	0,5 à 10	HgCl <sub>2</sub> Hg°	Conditions Redox oxydantes pH 8 à 12	Solubilité importante (60 g/l) Faible volatilité	Solubilisation du mercure adsorbé par une exposition à la pluviométrie Volatilisation par réduction du mercure sous forme Hg° et exposition à l'air libre	Précipitation en présence de soufre (HgS) et maintien de conditions réductrices Adsorption des espèces oxydées sur les oxydes alcalins Encapsulation de Hg° dans des particules d'oxyde alcalin
<b>Charbons actifs non soufrés</b>	1 à 50	HgCl <sub>2</sub> Hg(OH) <sub>2</sub>	Conditions Redox oxydantes pH 6 à 7	Solubilité importante (60 g/l) Faible volatilité	Solubilisation du mercure adsorbé par une exposition à la pluviométrie Solubilisation accrue en présence de chlorures Volatilisation par réduction du mercure sous forme Hg° et exposition à l'air libre	Précipitation en présence de soufre (HgS) et maintien de conditions réductrices Adsorption des espèces oxydées sur le Charbon actif
<b>Charbons actifs soufrés</b>	1 à 50	HgS	Conditions Redox réductrices pH 6 à 7	Faible solubilité (20 µg/l) Faible volatilité	Solubilisation par oxydation et complexation avec des chlorures ou de la matière organique Volatilisation par oxydation limitée, contact avec les eaux de pluie et l'air	Maintien de conditions réductrices Limitation du contact avec les eaux et l'air

### 5.2.3. Emissions associées aux étapes de prise en charge de déchets en centre de classe 1

Les opérations unitaires susceptibles d'être déterminantes quant à l'émission de mercure durant la prise en charge de déchets mercuriels en centre de stockage de déchets dangereux sont présentées ci-dessous

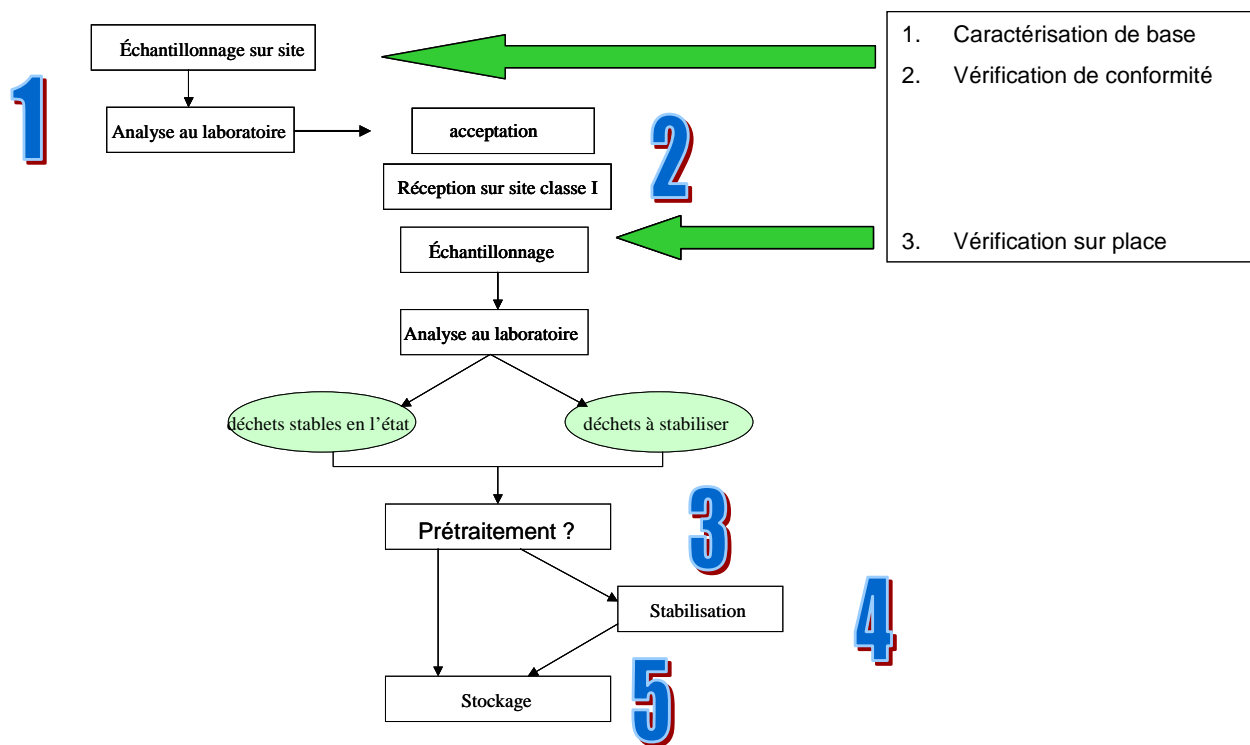


Figure 45 : Différentes opérations unitaires lors de la prise en charge des déchets en CSDU 1

#### 1

#### Prélèvement sur le site de production pour analyses d'un échantillon représentatif

Selon le mode de production du déchet, cette étape peut s'avérer délicate, en particulier dans le cas des déchets qui ne relèvent pas d'une production régulière comme les gravats de démolition et les terres polluées. Des regroupements par lots correspondant à des caractéristiques communes de teneur en mercure et de spéciation du mercure sont alors nécessaires et le nombre d'échantillons doit être augmenté en fonction de l'hétérogénéité de chaque lot.

D'une manière générale, cette étape est réalisée par le producteur du déchet, le responsable de la réhabilitation ou le collecteur du déchet. Dans le cas particulier des terres polluées par du mercure métallique, la constitution d'échantillons représentatifs devrait être réalisée par un prestataire expérimenté capable de justifier la méthode choisie pour la constitution d'un échantillon représentatif en vue des analyses nécessaires avant l'acceptation des déchets en centre de stockage de classe 1.

De plus la constitution d'échantillons de terres ou de gravats pollués par du mercure métallique peut engendrer des émissions de vapeur de mercure directement inhalables par l'opérateur et susceptibles d'entraîner des effets graves sur la santé de l'opérateur si il ne dispose pas des protections nécessaires.

Nature du déchet	Mode de prélèvement	Commentaires
Terres et gravats	Sur chantier sous la responsabilité du gestionnaire du site	<ul style="list-style-type: none"> <li>La constitution d'échantillons représentatifs nécessite la mise en place d'un plan d'échantillonnage et de techniques adaptées à une pollution très hétérogène</li> <li>Les opérations de prélèvement d'échantillon peuvent engendrer une exposition du personnel opérant à des vapeurs de mercure toxiques</li> </ul>
REFIOM	Sur le flux de production du déchet	S'agissant d'un procédé continu et d'un déchet de composition relativement peu variable, ce mode de prélèvement semble adapté
Charbons actifs	Prélèvement périodique ponctuel sur le site de production	Les charbons actifs orientés en centre de classe 1 contiennent en règle générale des teneurs en mercure réduite du fait de l'étape préalable de « réduction de la charge polluante » par distillation du mercure. Le prélèvement d'échantillons représentatifs est donc principalement du ressort de l'exploitant d'installation de traitement des déchets mercuriels



### Analyse (propriétés intrinsèques)

Les analyses préalables essentielles avant acceptation des déchets mercuriels en centre de classe 1 sont la détermination de la fraction lixiviable, notamment en mercure, selon le test X30402-2 sur déchet fragmenté ou le test X31-211 sur déchet massif. Cette opération peut être prise en charge par le producteur du déchet et réalisée dans un laboratoire d'analyses agréé.

Dans le cas des terres et des gravats pollués, la détermination de la teneur en mercure est également nécessaire avant l'acceptation des terres en centre de classe 1. De telles analyses sont également prises en charge en règle général par le producteur du déchet et réalisées dans un laboratoire agréé.

Les mesures appropriées de protection des travailleurs sont du ressort de la législation du travail applicable en laboratoire d'analyse (labo sous dépression, hottes aspirantes) et les résidus solides et liquides doivent être gérés en tant que déchets dangereux par le laboratoire.

Une attention particulière devra être portée au cas des déchets contenant du mercure à l'état Hg<sup>0</sup> car des pertes de mercure par volatilisation peuvent se produire lors des tests de lixiviation.

Nature du déchet	Analyse d'échantillon préliminaire	Commentaires
Terres et gravats	Teneur en mercure total du ou des échantillon(s) représentatif(s)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Le sous-échantillonnage nécessite la mise en place d'un plan d'échantillonnage et de techniques adaptées à une pollution très hétérogène</li> <li>Les opérations de sous-échantillonnage peuvent engendrer une exposition du personnel opérant à des vapeurs de mercure toxiques</li> <li>Des pertes de Hg<sup>0</sup> par volatilisation peuvent se produire lors des essais de lixiviation</li> </ul>
REFIOM	Fraction lixiviable	Les REFIOM étant systématiquement stabilisés du fait de leur fraction soluble globale, ce type d'analyse de fraction lixiviable intervient seulement pour ajuster les paramètres de la stabilisation
Charbons actifs	Fraction lixiviable	Selon qu'il s'agit de charbon actif soufré ou non, le mercure sera présent sous forme HgS ou Hg(II). Dans le premier cas, la fraction lixiviable devrait être limitée par la faible solubilité d'HgS et dans le cas de Hg(II), une rétention par le charbon actif peut permettre le respect de la fraction lixiviable limite

## 2

### Acceptation

Pour que le déchet soit admis sur le site de stockage, un certificat d'acceptation préalable doit être délivré par l'exploitant du centre de stockage au producteur ou détenteur du déchet. Ce certificat tient compte des informations fournies par le producteur du déchet sur l'activité génératrice du déchet, son prétraitement éventuel et les résultats des tests et analyses effectués.

#### – Prélèvement dans le camion ou au déchargement pour analyses

A l'arrivée du chargement de déchet sur le site de stockage, un contrôle est effectué. Il s'agit classiquement d'un contrôle visuel, d'un test rapide de lixiviation inspiré du test X30402-2 d'une durée de 10 minutes et d'une mesure de la radioactivité.

Dans le cas des terres et gravats pollués par du mercure, le chargement est généralement conditionné en vrac. L'identification de billes ou de plaques de mercure métallique dans le chargement lors de l'examen visuel entraînerait le refus du chargement. Le personnel opérant sur le site chargé du prélèvement pour analyses peut être exposé à des vapeurs de mercure  $Hg^0$  émises par le sol. Le personnel doit donc porter un équipement de protection individuel adapté. Toutefois, cette exposition doit être brève et le temps d'attente du chargement en vue des analyses est de l'ordre de 30 minutes.

Dans le cas des déchets pulvérulents (principalement les REFION), ceux-ci sont stockés en silo par convoyage pneumatique pour limiter toute manipulation et envol de poussières. Le prélèvement est alors effectué dans le flux du convoyage.

Enfin les déchets réceptionnés en big-bag, comme les charbons actifs ou quelques REFION, sont soit stockés en l'état (ce qui est une pratique marginale) si ils sont stables en l'état, soit déconditionnés par un « crève-sac » ou un broyeur munis d'un dispositif de captage des poussières.

Nature du déchet	Procédure d'acceptation et déchargement en entrée de site	Commentaires
Terres et gravats	Un contrôle visuel doit permettre d'identifier la présence de mercure sous une forme métallique visible (billes ou plaques)	Cette procédure nécessite la mise en œuvre de mesure de protection du personnel chargé du contrôle visuel contre les risques d'exposition à des vapeurs de mercure
REFION	Un essai de lixiviation accéléré (10 minutes) est effectué sur un échantillon prélevé dans le flux du convoyage pneumatique	Les mesures de conditionnement des REFION lors de leur déchargement doivent permettre de garantir effectivement les envois qui pourraient être à l'origine de risques pour la santé des travailleurs et pour l'environnement Des pertes de $Hg^0$ par volatilisation peuvent se produire lors des essais de lixiviation
Charbons actifs	Un essai de lixiviation accéléré (10 minutes) est effectué sur un échantillon prélevé dans le big-bag	Dans le cas où le big-bag serait stocké en l'état se pose le problème de la représentativité de l'échantillon prélevé en entrée de site. Toutefois, ce cas devrait concerner des déchets de composition relativement homogène.



### Prétraitement

D'après les entretiens effectués avec certains exploitants de centre de stockage, aucun prétraitement sur site n'est actuellement mis en œuvre pour des déchets mercuriels stockés en classe 1. Toutefois certains déchets réceptionnés en centre de classe 1 ont préalablement fait l'objet d'un traitement préliminaire tels que les terres et gravats de démolition débarrassés du mercure techniquement séparable ou encore les charbons actifs traités par distillation sous vide pour recyclage du mercure. On peut également prévoir à ce stade une opération visant à réduire les formes oxydées du mercure et/ou à former un précipité d'HgS

Nature du déchet	Pré-traitement	Commentaires
Terres et gravats	Extraction du mercure techniquement séparable par voie mécanique ou par lavage sous pression	Ce type de pré-traitement est effectué généralement sur le site de production du déchet dans le cas de terres et gravats fortement pollués
REFIOM	Pas de pré-traitement avant la stabilisation en règle générale	
Charbons actifs	Extraction du mercure par distillation sous vide	Ce type de pré-traitement est effectué généralement par des entreprises spécialisées dans le recyclage du mercure et concerne des déchets contenant de fortes teneurs en mercure



### Stabilisation des déchets de fraction lixiviable supérieure aux valeurs seuils

Lorsque les déchets candidats au stockage de déchets dangereux présentent une fraction lixiviable supérieure aux valeurs limites fixées par l'arrêté du 30 décembre 2002, ceux-ci doivent faire l'objet d'un traitement de stabilisation. Le procédé de stabilisation des déchets dangereux le plus répandu sur les sites de stockage de classe 1 repose sur l'utilisation de liants hydrauliques.

De l'expérience des exploitants de centre de stockage questionnés, le dépassement de la valeur limite de fraction lixiviable en mercure est très marginal et aucun traitement spécifique de stabilisation de déchets mercuriel n'est actuellement mis en œuvre. Toutefois l'éventualité d'un tel traitement est envisagée. Ce traitement nécessiterait un équipement de stabilisation dédié aux déchets mercuriels pour éviter les contaminations croisées de déchets non mercuriels par du mercure et des déchets mercuriels par d'autres polluants. Par ailleurs, il convient de considérer le cas de terres polluées par différents polluants parmi lesquels figurerait le mercure et qui feraient l'objet d'une stabilisation en vue de la rétention des polluants autres que le mercure.

Nature du déchet	Stabilisation	Commentaires
Terres et gravats	Stabilisation spécifique éventuelle ou conjointement à la stabilisation d'autres polluants que le mercure	Les terres et gravats de teneur en mercure inférieure à 100 mg/kg orientés en centre de classe 1 présentent généralement une fraction lixiviable en mercure inférieure à la valeur limite de 2 mg/kg
REFIOM	Stabilisation au moyen de liants minéraux.	La stabilisation des REFIOM est systématique du fait d'une fraction soluble globale généralement supérieure à 10% . Aucun additif n'est employé en règle générale pour la rétention spécifique du mercure dans les REFIOM stabilisés/solidifiés
Charbons actifs	Une stabilisation de ces déchets peut être envisagée	Le mercure contenu dans les charbons actifs non soufrés, en principe sous forme Hg(II), peut dépasser la valeur limite de 2 mg/kg de fraction lixiviable. Le procédé de stabilisation de ces déchets devra conduire à la réduction du mercure en Hg <sup>0</sup> , la formation de HgS et au maintien de conditions réductrices.



## Conditions de stockage des déchets

Selon leur mode de conditionnement et leur éventuelle stabilisation, les déchets mercuriels peuvent être stockés :

- soit en vrac, en mélange avec d'autres déchets ayant des propriétés comparables ;
- soit en vrac en alvéole spécifique dans le cas de quantités importantes de déchets d'une même provenance (cas de terres et gravats) ;
- soit en big-bag (constitués d'une poche étanche à l'intérieur d'une toile ajourée) ;
- soit sous forme stabilisée par des liants minéraux (ou organiques)

Les déchets stables en l'état font l'objet d'un recouvrement provisoire visant à limiter le contact avec les eaux de pluie et d'éventuelles émissions de vapeur depuis les déchets. En cas de risque d'émission de vapeur, une surveillance périodique de l'air en surface des alvéoles peut être mise en place.

Les lixiviats drainés en fond de chaque alvéole ont une composition dépendante de la nature et de la composition des déchets stockés dans l'alvéole. Le pH de ces lixiviats peut aller de 7-8 jusqu'à 10 dans le cas d'alvéoles de déchets stabilisés par des liants hydrauliques.

Nature du déchet	Conditions de stockage	Commentaires
Terres et gravats	Selon la quantité à stocker, les terres et gravats sont stockées en vrac avec d'autres déchets ou en alvéole spécifique	Le mercure contenu dans ces terres et gravats, principalement sous la forme $Hg^0$ est peu soluble mais sujet à l'évaporation. Dans certaines conditions particulières, il peut y avoir formation de méthylmercure
REFIOM	Les REFIOM stabilisés sont stockés en alvéole de déchets stabilisés	Le mercure contenu dans les REFIOM, bien que présent en faible quantité l'est sous une forme soluble ( $Hg(II)$ ) qui peut être désorbé des oxydes selon la composition du lixiviat. En conditions réductrices, il y aura formation de $Hg^0$ qui tendra à s'évaporer
Charbons actifs	Les charbons actifs peuvent être stockés en vrac ou en big-bag	Dans les charbons actifs non sulfurés, le mercure est présent en faible concentration mais sous forme oxydée ( $Hg(II)$ ) soluble par désorption. En conditions réductrices, il y aura formation de $Hg^0$ qui tendra à s'évaporer.  Dans les charbons actifs sulfurés, la quantité de mercure est faible et sous forme liée au soufre. Cette forme est stable tant que le milieu est réducteur.



## 5.2.4. Synthèse du terme source

### 5.2.4.1. Principales sources

Les différents scénarios sont définis en fonction de la nature des déchets admis. Les déchets admis en CSDU 1 à ce jour formellement identifiés auprès des acteurs concernés sont :

- Terres, bétons, gravats pollués provenant directement de sites industriels : le mercure y est principalement sous forme  $Hg^0$ , mais sa spéciation peut différer selon son origine.
- Résidus de traitement de rejets atmosphériques :
  - Résidus de neutralisation de fumées (oxydes alcalins) : le mercure y est sous forme  $HgCl_2$  ou  $Hg^0$ .
  - Charbons actifs non soufrés : le mercure y est sous forme  $Hg^0$
  - Charbons actifs soufrés : le mercure y est sous forme  $HgS$ .

### 5.2.4.2. Principaux scénarios et facteurs d'influence

Trois scénarios de conditions de prélèvement sur site peuvent être distingués pour les terres polluées et gravats de démolition :

- Scénario 1 : Mise en place d'un plan d'échantillonnage, prélèvement d'un grand nombre d'échantillons et conditionnement étanche,
- Scénario 2 : Traitement sur site visant à extraire le mercure techniquement séparable, constitution de lots de composition homogène, échantillonnage et conditionnement étanche,
- Scénario 3 : Broyage (gravats de démolition) ou tamisage (terres) sur site à l'air libre, échantillonnage du broyat ou du tamisat et conditionnement étanche.

Trois scénarios de conditionnement des déchets entrant sur le site peuvent être pris en compte :

- Scénario 1 : Conditionnement à l'abri de l'air et des eaux de pluie
- Scénario 2 : Conditionnement en big-bags,
- Scénario 3 : Conditionnement en vrac au contact de l'air et des eaux de pluie,

Trois scénarios de stockage des déchets sur le site peuvent être pris en compte :

- Scénario 1 : Précipitation ou maintien du mercure sous forme  $HgS$  et maintien des conditions réductrices (éventuellement par le biais d'une solidification au moyen de liants hydraulique)
- Scénario 2 : Réduction ou maintien du mercure sous forme  $Hg^0$  et maintien des conditions réductrices (éventuellement par le biais d'une solidification au moyen de liants hydraulique),
- Scénario 3 : Exposition en milieu humide en présence d'oxygène dissout et de chlorures,

Ces différents scénarios appliqués aux différents types de déchets mercuriels et leurs conséquences sur la mobilisation du mercure sont présentés dans les tableaux suivants.

Déchet	Teneur en mercure (mg/kg)	Forme initiale du mercure	Scénario A 1	Scénario A 2	Scénario A 3
Gravats de démolition	10 à 400	Hg°	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mise en place d'un plan d'échantillonnage avec analyse sur site</li> <li>Prélèvement d'un grand nombre d'échantillons de gravats</li> <li>Conditionnement étanche</li> </ul> <p><b>Solubilisation négligeable</b> <b>Volatilisation faible</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Traitement sur site visant à extraire le mercure techniquement séparable</li> <li>Constitution de lots de composition homogène</li> <li>Echantillonnage parmi les lots</li> <li>Conditionnement étanche</li> </ul> <p><b>Solubilisation négligeable</b> <b>Volatilisation faible</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Broyage sur site à l'air libre</li> <li>Echantillonnage du broyat</li> <li>Conditionnement étanche</li> </ul> <p><b>Solubilisation faible</b> <b>Volatilisation importante</b></p>
Terres polluées	environ 100	Hg°	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mise en place d'un plan d'échantillonnage avec analyse sur site</li> <li>Prélèvement d'un grand nombre d'échantillons de terre</li> <li>Conditionnement étanche</li> </ul> <p><b>Solubilisation négligeable</b> <b>Volatilisation faible</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Traitement sur site visant à extraire le mercure techniquement séparable</li> <li>Constitution de lots de composition homogène</li> <li>Echantillonnage parmi les lots</li> <li>Conditionnement étanche</li> </ul> <p><b>Solubilisation négligeable</b> <b>Volatilisation faible</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tamisage sur site à l'air libre</li> <li>Conditionnement étanche</li> </ul> <p><b>Solubilisation faible</b> <b>Volatilisation importante</b></p>
Résidus de neutralisation des fumées	0,5 à 10	HgCl <sub>2</sub> Hg°	<ul style="list-style-type: none"> <li>Prélèvement sur le flux de production du déchet</li> <li>Conditionnement étanche</li> </ul> <p><b>Solubilisation négligeable</b> <b>Volatilisation faible</b></p>		
Charbons actifs non soufrés	1 à 50	HgCl <sub>2</sub> Hg(OH) <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Prélèvement périodique ponctuel sur le site de production</li> <li>Conditionnement étanche</li> </ul> <p><b>Solubilisation négligeable</b> <b>Volatilisation négligeable</b></p>		
Charbons actifs soufrés	1 à 50	HgS	<ul style="list-style-type: none"> <li>Prélèvement périodique ponctuel sur le site de production</li> <li>Conditionnement étanche</li> </ul> <p><b>Solubilisation négligeable</b> <b>Volatilisation négligeable</b></p>		

Tableau 21 – Matrice des scénarios caractéristiques de prélèvement sur site

Déchet	Teneur en mercure (mg/kg)	Forme initiale du mercure	Scénario B 1	Scénario B 2
Gravats de démolition	10 à 400	Hg°	Conditionnement du chargement à l'abri de l'air et des eaux de pluie en big-bag étanche <b>Solubilisation négligeable</b> <b>Volatilisation faible</b>	Conditionnement du chargement en vrac au contact de l'air et des eaux de pluie <b>Solubilisation faible (&lt; 20 µg/l)</b> <b>Volatilisation significative favorisée par le contact de l'eau et le renouvellement de l'air</b>
Terres polluées	environ 100	Hg°	Conditionnement du chargement à l'abri de l'air et des eaux de pluie en big-bag étanche <b>Solubilisation négligeable</b> <b>Volatilisation faible</b>	Conditionnement du chargement en vrac au contact de l'air et des eaux de pluie <b>Solubilisation faible (&lt; 20 µg/l)</b> <b>Volatilisation significative favorisée par le contact de l'eau et le renouvellement de l'air</b>
Résidus de neutralisation des fumées	0,5 à 30	HgCl <sub>2</sub> Hg°	Conditionnement du chargement à l'abri de l'air et des eaux de pluie <b>Solubilisation négligeable</b> <b>Volatilisation faible</b>	Conditionnement du chargement en vrac au contact de l'air et des eaux de pluie <b>Solubilisation significative par contact avec les eaux de pluie (&lt; 60 g/l)</b> <b>Volatilisation significative de Hg° favorisée par le contact de l'eau et le renouvellement de l'air</b>
Charbons actifs non soufrés	1 à 50	HgCl <sub>2</sub> Hg(OH) <sub>2</sub>	Conditionnement du chargement à l'abri de l'air et des eaux de pluie en big-bag étanche <b>Solubilisation négligeable</b> <b>Volatilisation faible</b>	Conditionnement du chargement en vrac au contact de l'air et des eaux de pluie <b>Solubilisation significative par contact avec les eaux de pluie (&lt; 60 g/l)</b> <b>Volatilisation négligeable</b>
Charbons actifs soufrés	1 à 50	HgS	Conditionnement du chargement à l'abri de l'air et des eaux de pluie en big-bag étanche <b>Solubilisation négligeable</b> <b>Volatilisation faible</b>	Conditionnement du chargement en vrac au contact de l'air et des eaux de pluie <b>Solubilisation significative favorisée par contact avec les eaux de pluie et oxydation de S (&lt; 20 µg/l)</b> <b>Volatilisation significative favorisée par contact avec les eaux de pluie et oxydation de S</b>

Tableau 22 – Matrice des scénarios caractéristiques de conditionnement en entrée du site

Déchet	Teneur en mercure (mg/kg)	Forme initiale du mercure	Scénario C 1	Scénario C 2	Scénario C 3
Gravats de démolition	10 à 400	Hg°	Précipitation HgS et maintien de conditions réductrices (stabilisation éventuelle) Lixiviat : < 0,2 µg/l qq 10 mg/an Volatilisation négligeable : qq ng/m3 (bruit de fond) qq 10 mg/an	Maintien des conditions réductrices (Hg°) (stabilisation éventuelle) Lixiviat : < 20 µg/l qq g/an Volatilisation : qq 10 ng/m3 qq 10 kg/an	Exposition en milieu humide contenant de l'oxygène dissout et des chlorures (HgCl2) Lixiviat : qq µg/l à mg/l - qq g/an à kg/an Volatilisation négligeable : qq ng/m3 (bruit de fond) qq 10 mg/an
Terres polluées	environ 100	Hg°	Précipitation HgS et maintien de conditions réductrices (stabilisation éventuelle) Lixiviat : < 0,2 µg/l qq 10 mg/an Volatilisation négligeable : qq ng/m3 (bruit de fond) qq 10 mg/an	Maintien des conditions réductrices (Hg°) (stabilisation éventuelle) Lixiviat : < 20 µg/l qq g/an Volatilisation : qq 10 ng/m3 qq 10 kg/an	Exposition en milieu humide contenant de l'oxygène dissout et des chlorures (HgCl2) Lixiviat : qq µg/l à mg/l - qq g/an à kg/an Volatilisation négligeable : qq ng/m3 (bruit de fond) qq 10 mg/an
Résidus de neutralisation des fumées	0,5 à 10	HgCl <sub>2</sub> Hg°	Précipitation HgS et maintien de conditions réductrices (stabilisation) Lixiviat : < 0,2 µg/l qq 10 mg/an Volatilisation négligeable : qq ng/m3 (bruit de fond) qq 10 mg/an	Réduction du mercure et maintien de conditions réductrices avec stabilisation (Hg°) Lixiviat : < 20 µg/l qq g/an Volatilisation : qq 10 ng/m3 qq 10 kg/an	Exposition en milieu humide contenant de l'oxygène dissout et des chlorures (HgCl2) (stabilisation) Lixiviat : qq µg/l à mg/l - qq g/an à kg/an Volatilisation négligeable : qq ng/m3 (bruit de fond) qq 10 mg/an
Charbons actifs non soufrés	1 à 50	HgCl <sub>2</sub> Hg(OH) <sub>2</sub>	Précipitation HgS et maintien de conditions réductrices Lixiviat : < 0,2 µg/l qq 10 mg/an Volatilisation négligeable : qq ng/m3 (bruit de fond) qq 10 mg/an	Réduction du mercure et maintien de conditions réductrices avec stabilisation (Hg°) Lixiviat : < 20 µg/l qq g/an Volatilisation : qq 10 ng/m3 qq 10 kg/an	Exposition en milieu humide contenant de l'oxygène dissout et des chlorures (HgCl2) Lixiviat : qq µg/l à mg/l - qq g/an à kg/an Volatilisation négligeable : qq ng/m3 (bruit de fond) qq 10 mg/an
Charbons actifs soufrés	1 à 50	HgS	Maintien HgS et maintien de conditions réductrices Lixiviat : < 0,2 µg/l qq 10 mg/an Volatilisation négligeable : qq ng/m3 (bruit de fond) qq 10 mg/an	Oxydation du mercure et maintien de conditions réductrices (Hg°) Lixiviat : < 20 µg/l qq g/an Volatilisation : qq 10 ng/m3 qq 10 kg/an	Exposition en milieu humide contenant de l'oxygène dissout et des chlorures (HgCl2) Lixiviat : qq µg/l à mg/l - qq g/an à kg/an Volatilisation négligeable : qq ng/m3 (bruit de fond) qq 10 mg/an

Tableau 23 – Matrice des scénarios caractéristiques de stockage sur le site

## **6. Analyse et recommandations**

## 6.1. Valeurs de référence en matière de risque environnemental et sanitaire

### 6.1.1. Valeurs limites réglementaires relatives au risque toxique par inhalation

- **Exposition professionnelle en ambiance de travail :**
  - VME (Circulaire du Ministère chargé du travail du 19 juillet 1982)
  - Vapeurs de mercure ( $\text{Hg}^0$ ) :  $0,05 \text{ mg/m}^3$
  - Composés alkylés :  $0,01 \text{ mg/m}^3$  en Hg
  - Composés arylés, inorganiques :  $0,1 \text{ mg/m}^3$  en Hg
- **Exposition pour la population en général :**
  - Valeur maximale d'exposition permanente recommandée par l'OMS (2000) :  
Mercure inorganique  $1 \text{ } \mu\text{g/m}^3$
- **Exposition pour les personnes à risques (jeunes enfants et femmes enceintes) :**
  - Valeur maximale d'exposition permanente recommandée par l'OMS :  
 $0,3 \text{ } \mu\text{g/m}^3$

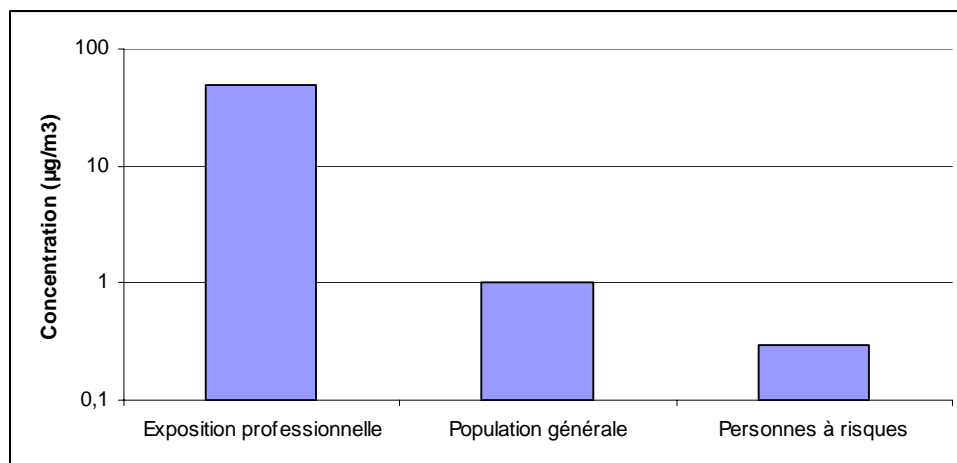


Figure 46 : Valeurs maximales d'exposition aux vapeurs de mercure  $\text{Hg}^0$  selon les populations concernées

### 6.1.2. Valeurs limites réglementaires relatives au risque toxique par ingestion d'eau contaminée

- **Eaux destinées à la consommation humaine :**
  - Décret du 20 décembre 2001 (et OMS 2004) : 1 µg/l
- **Eaux superficielles destinées à la production d'eau d'alimentation :**
  - Valeur guide (Décret du 20 décembre 2001) : 0,5 µg/l
  - Valeur impérative (Décret du 20 décembre 2001) : 1 µg/l

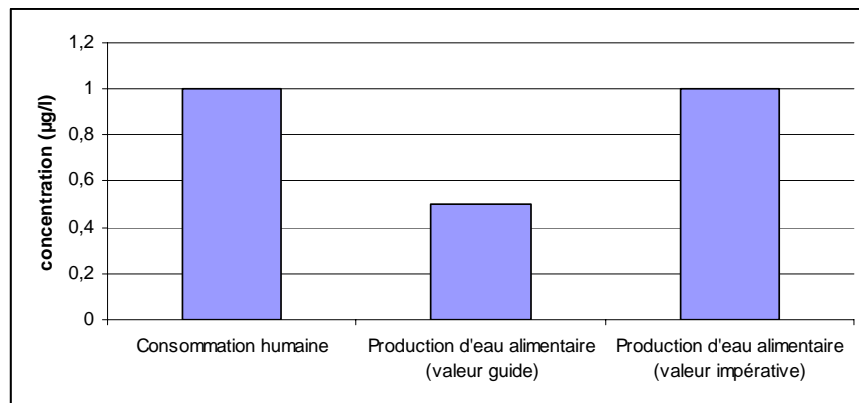


Figure 47 : Concentrations maximales en mercure total dans les eaux selon leur utilisation

### 6.1.3. Valeurs limites réglementaires relatives à la protection de la qualité des milieux aquatiques

- **Pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses (Arr. du 20 avril 2005) :**
  - Eaux de surface : 1 µg/l (concentration totale)
  - Eaux de transition : 0.5 µg/l (concentration dissoute)
  - Eaux marines intérieures et territoriales : 0.3 µg/l (concentration dissoute)

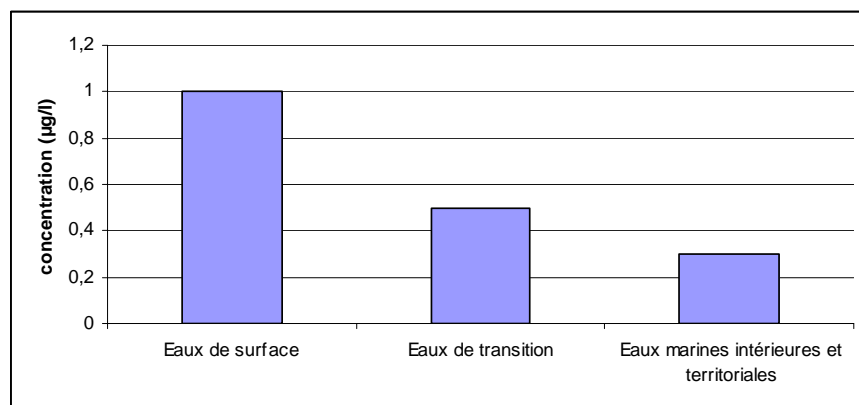


Figure 48 : Concentrations maximales en mercure total dans les différents milieux aquatiques

## 6.2. Conditions limites d'émission de mercure en centre de classe 1

### 6.2.1. Emission de vapeurs de mercure

Dans le cas des opérations de prélèvement et échantillonnage préalable sur site et en entrée sur le centre de stockage, les émissions de vapeurs de mercure ont été estimées comme négligeables, faibles ou importantes selon la volatilité de la forme du mercure contenu dans le déchet et les conditions d'exposition à l'air du mercure. Ces émissions n'ont pas été quantifiées, faute de données disponibles, dans la mesure où ces opérations se déroulent à l'air libre et par conséquent la volatilisation du mercure dépend du taux de renouvellement de l'air, de plus ces opérations sont très limitées dans le temps.

En revanche, dans le cas des scénarios de stockage, l'ordre de grandeur des émissions de vapeur de mercure a pu être estimé sur la base du retour d'expérience d'analyses de terrain. Ainsi, les émissions sont considérées comme :

négligeables lorsque les concentrations sont de l'ordre du  $\text{ng/m}^3$ , et le flux de l'ordre de la dizaine de  $\text{ng/m}^2\cdot\text{h}$ , ce qui représente pour un modèle unitaire de  $800 \text{ m}^2$  de surface exposée, une émission cumulée sur 1 an de quelques dizaines de milligrammes

significatives lorsque les concentrations sont supérieures à la dizaine de  $\text{ng/m}^3$ , et le flux de l'ordre de la dizaine de  $\text{mg/m}^2\cdot\text{h}$ , ce qui représente pour un modèle unitaire de  $800 \text{ m}^2$  de surface exposée, une émission cumulée sur 1 an de l'ordre de quelques dizaines de kg

Parmi les concentrations en mercure dans l'air au-dessus du sol relevées dans la littérature par Schlüter [101], on trouve des valeurs de l'ordre de 2 à  $200 \text{ mg/m}^3$  dans des forêts de conifères susceptibles d'être le siège de ré-émissions de mercure déposés sous forme de particules ou de gaz condensé. Ces valeurs qui ne sont pas caractéristiques de sites pollués sont néanmoins supérieures aux valeurs limites réglementaires. On peut raisonnablement supposer que les concentrations en mercure dans l'air au-dessus d'alvéoles de stockage de déchets contenant des formes de mercure volatiles pourraient atteindre les valeurs mesurées citées par Schlüter.

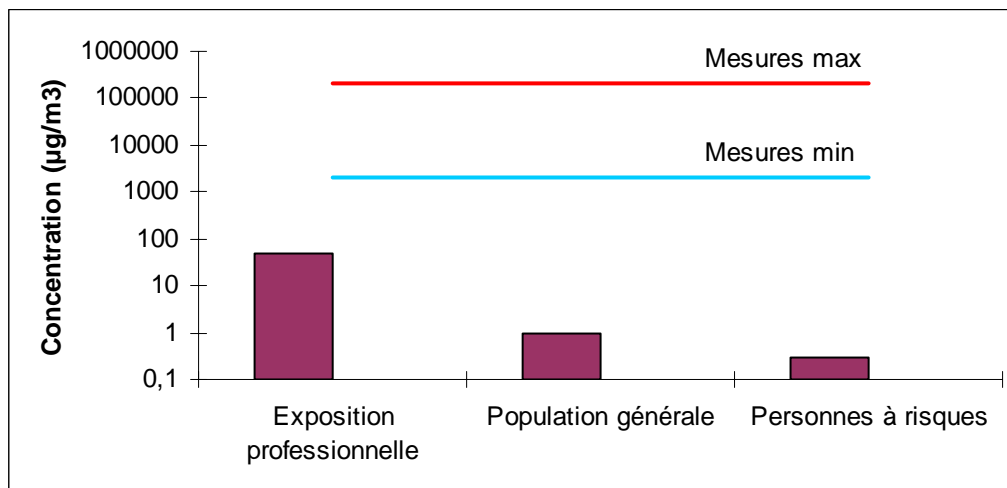


Figure 49 : Comparaison des concentrations en mercure (Hg total) mesurées dans l'air de sites avec les valeurs limites réglementaires



## 6.2.2. Emission de mercure en solution

Dans le cas des opérations de prélèvement et échantillonnage préalable sur site et en entrée sur le centre de stockage, la solubilisation de mercure a été estimée comme négligeable, faible ou significative selon la solubilité de la forme du mercure contenu dans le déchet et les conditions d'exposition à l'eau du mercure. Ces émissions n'ont pas été quantifiées, faute de données disponibles.

En revanche, dans le cas des scénarios de stockage, la limite de solubilité dans l'eau de la forme du mercure concernée est précisée, ainsi qu'une estimation de la masse maximale cumulée de mercure susceptible d'être émise en 1 an dans les conditions du modèle de stockage présenté au chapitre 5.2.1 dont les principales caractéristiques sont rappelées ci-dessous :

Paramètre	Valeur minimale	Valeur maximale
Pluviométrie (l/m <sup>2</sup> )	600	1000
Surface exposée (m <sup>2</sup> )	800	800
Pluie efficace (%)	25	25

Les valeurs limites de solubilité des espèces concernées sont les suivantes :

Forme de mercure	Solubilité dans l'eau (20°C)
HgS	0.2 µg(Hg)/l
Hg <sup>°</sup>	20 µg(Hg)/l
Hg(OH) <sub>2</sub> <sup>*</sup>	2 à 40 µg(Hg)/l
HgCl <sub>2</sub>	2 à 40 mg(Hg)/l

\* Dans le cas des espèces les plus solubles, un facteur K<sub>D</sub> a été appliqué réduisant la concentration en solution d'un facteur 10<sup>3</sup> à 10<sup>4</sup>.

Les masses cumulées calculées pour 1 an d'exposition correspondent aux valeurs suivantes :

Forme de mercure	Masse cumulée minimale / an	Masse cumulée maximale / an
HgS	6 mg(Hg)	30 mg(Hg)
Hg <sup>°</sup>	0.6 g(Hg)	3 g(Hg)
Hg(OH) <sub>2</sub>	0,07 g(Hg)	3.6 g(Hg)
HgCl <sub>2</sub>	0,65 kg(Hg)	14 kg(Hg)

Ces valeurs d'émission dans l'eau restent toutefois des estimations théoriques car il est considéré que durant l'année d'exploitation l'ensemble du mercure contenu dans les déchets est en équilibre avec la totalité des eaux de percolation permettant l'atteinte de la limite théorique de solubilité. Il convient de préciser que même si l'adsorption est grossièrement prise en compte, ces valeurs de solubilité ne tiennent pas compte de l'ensemble complexe des interactions liées à l'environnement physico-chimique des déchets.

Par comparaison avec les concentrations limites réglementaires, on observe que seul HgS présente une valeur limite de solubilité inférieure aux seuils de potabilité et de potabilisation et que les autres formes de mercure ont une limite de solubilité supérieure d'un facteur 20 (Hg<sup>°</sup>), 40 (Hg(OH)<sub>2</sub>) et 4.10<sup>4</sup> (HgCl<sub>2</sub>).

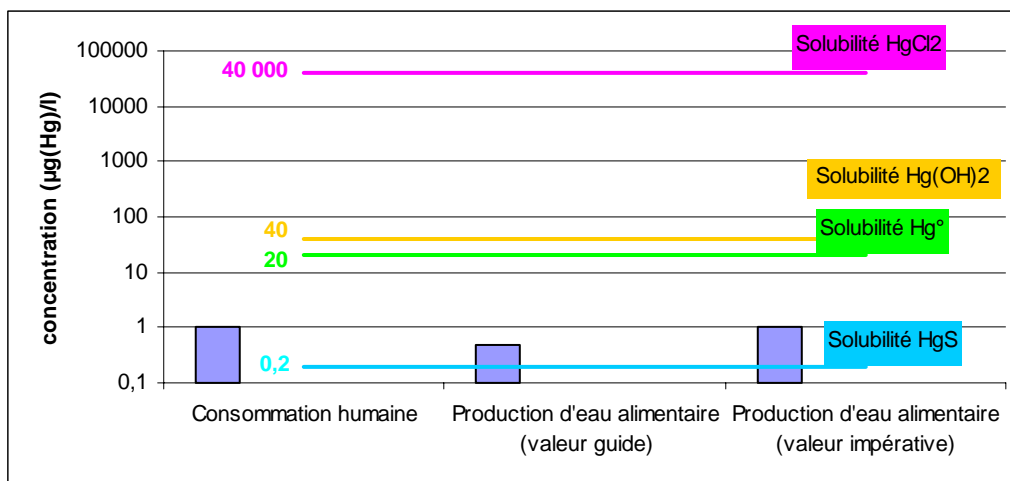


Figure 50 : Comparaison des solubilités des formes de mercure avec les valeurs limites réglementaires

De ce fait, selon le scénario et la forme du mercure concernée, les voies de transfert possibles des solutions en contact avec les déchets vers d'éventuelles eaux potabilisables devraient présenter une atténuation d'un facteur allant de 20 à  $4 \cdot 10^4$ .

## 6.3. Recommandations

### 6.3.1. Risques sanitaires

Les différents scénarios de prise en charge des déchets mercuriels en centre de stockage de classe 1 ont été examinés sous l'angle des risques sanitaires par une évaluation grossière basée sur les risques d'exposition des travailleurs et des populations environnantes à des concentrations non négligeables en vapeurs de mercure.

Cette évaluation présentée dans le tableau suivant permet de distinguer les conditions susceptibles d'engendrer des risques sanitaires des situations plus sûres à privilégier.

Les différents scénarios envisagés sont les suivants :

#### **A - Conditions de prélèvement sur site (terres polluées et gravats de démolition)**

- Scénario A.1 : Mise en place d'un plan d'échantillonnage, prélèvement d'un grand nombre d'échantillons et conditionnement étanche,
- Scénario A.2 : Traitement sur site visant à extraire le mercure techniquement séparable, constitution de lots de composition homogène, échantillonnage et conditionnement étanche,
- Scénario A.3 : Broyage (gravats de démolition) ou tamisage (terres) sur site à l'air libre, échantillonnage du broyat ou du tamisat et conditionnement étanche.

#### **B - Conditionnement des déchets entrant sur le site**

- Scénario B.1 : Conditionnement à l'abri de l'air et des eaux de pluie (big-bags)
- Scénario B.2 : Conditionnement en vrac au contact de l'air et des eaux de pluie,

#### **C - Stabilisation et D - Stockage des déchets sur le site**

- Scénarios C.1 et D.1 : Précipitation ou maintien du mercure sous forme HgS et maintien des conditions réductrices (éventuellement par le biais d'une solidification au moyen de liants hydraulique)
- Scénario C.2 et D.2 : Réduction ou maintien du mercure sous forme Hg<sup>0</sup> et maintien des conditions réductrices (éventuellement par le biais d'une solidification au moyen de liants hydraulique),
- Scénario C.3 et D.3 : Exposition en milieu humide en présence d'oxygène dissout et de chlorures,

Il ressort de cette évaluation que :

- les opérations de prélèvement hors site et de réception des terres et gravats de démolition sur le site nécessitent la mise en œuvre de mesures de protection individuelle quelque soient les conditions de prélèvement et de conditionnement ;
- tout traitement visant à stabiliser le mercure sous la forme Hg<sup>0</sup> y compris dans une matrice solidifiée à base de liants hydrauliques risque d'exposer les travailleurs et la population environnante à des vapeurs de mercure.

Déchet	Teneur en mercure (mg/kg)	Forme du mercure	A - Prélèvement sur site de production	B - Entrée au centre de classe 1	C - Stabilisation	D - Stockage
Gravats de démolition	10 à 400	Hg°	Scénario A.1 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure	Scénario B.1 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure	Scénario C.1 : Risque sanitaire direct négligeable	Scénario D.1 : Risque sanitaire direct négligeable
			Scénario A.2 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure	Scénario B.2 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure	Scénario C.2 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure	Scénario D.2 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure
			Scénario A.3 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure		Scénario C.3 : Risque sanitaire direct négligeable	Scénario D.3 : Risque sanitaire direct négligeable
Terres polluées	environ 100	Hg°	Scénario A.1 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure	Scénario B.1 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure	Scénario C.1 : Risque sanitaire direct négligeable	Scénario D.1 : Risque sanitaire direct négligeable
			Scénario A.2 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure	Scénario B.2 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure	Scénario C.2 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure	Scénario D.2 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure
			Scénario A.3 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure		Scénario C.3 : Risque sanitaire direct négligeable	Scénario D.3 : Risque sanitaire direct négligeable
Résidus de neutralisation des fumées	0,5 à 10	HgCl <sub>2</sub> Hg°	Scénario A.1 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure	Scénario B.1 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure	Scénario C.1 : Risque sanitaire direct négligeable	Scénario D.1 : Risque sanitaire direct négligeable
				Scénario B.2 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure	Scénario C.2 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure	Scénario D.2 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure
					Scénario C.3 : Risque sanitaire direct négligeable	Scénario D.3 : Risque sanitaire direct négligeable
Charbons actifs non soufrés	1 à 50	HgCl <sub>2</sub> Hg(OH) <sub>2</sub>	Scénario A.1 : Risque sanitaire direct négligeable	Scénario B.1 : Risque sanitaire direct négligeable	Scénario C.1 : Risque sanitaire direct négligeable	Scénario D.1 : Risque sanitaire direct négligeable
				Scénario B.2 : Risque sanitaire direct négligeable	Scénario C.2 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure	Scénario D.2 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure
					Scénario C.3 : Risque sanitaire direct négligeable	Scénario D.3 : Risque sanitaire direct négligeable
Charbons actifs soufrés	1 à 50	HgS	Scénario A.1 : Risque sanitaire direct négligeable	Scénario B.1 : Risque sanitaire direct négligeable	Scénario C.1 : Risque sanitaire direct négligeable	Scénario D.1 : Risque sanitaire direct négligeable
				Scénario B.2 : Risque sanitaire direct négligeable	Scénario C.2 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure	Scénario D.2 : Risque d'inhalation de vapeurs de mercure
					Scénario C.3 : Risque sanitaire direct négligeable	Scénario D.3 : Risque sanitaire direct négligeable

Tableau 24 – Identification des scénarios susceptibles d'entraîner des risques sanitaires par inhalation de vapeurs de mercure

### 6.3.2. Risques environnementaux

Le même travail d'analyse des scénarios de prise en charge des déchets mercuriels en centre de stockage de classe 1 a été mené en vue d'identifier les risques environnementaux par émission de mercure vers l'eau et l'air.

Cette évaluation présentée dans le tableau suivant permet de distinguer les conditions susceptibles d'engendrer des risques environnementaux des situations plus sûres à privilégier.

Il ressort de cette évaluation que :

- Les opérations de broyage et de tamisage sur site des terres et gravats peut être générateur d'émissions de vapeur de mercure ;
- Le conditionnement des déchets à l'abri de l'air et des eaux de pluie est à privilégier par rapport au transport en vrac ;
- Le stockage du mercure sous la forme HgS est le moyen qui entraîne le moins de risques d'émission de mercure vers l'eau et l'air.

Déchet	Teneur en mercure (mg/kg)	Forme du mercure	A - Prélèvement sur site de production	B - Entrée au centre de classe 1	C - Stabilisation	D - Stockage
Gravats de démolition	10 à 400	Hg°	Scénario A.1 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air	Scénario B.1 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air	Scénario C.1 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air	Scénario D.1 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air
			Scénario A.2 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air	Scénario B.2 : Risque d'émission vers l'air	Scénario C.2 : Risque d'émission vers l'air	Scénario D.2 : Risque d'émission vers l'air
			Scénario A.3 : Risque d'émission vers l'air		Scénario C.3 : Risque d'émission vers l'eau	Scénario D.3 : Risque d'émission vers l'eau
Terres polluées	environ 100	Hg°	Scénario A.1 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air	Scénario B.1 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air	Scénario C.1 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air	Scénario D.1 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air
			Scénario A.2 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air	Scénario B.2 : Risque d'émission vers l'air	Scénario C.2 : Risque d'émission vers l'air	Scénario D.2 : Risque d'émission vers l'air
			Scénario A.3 : Risque d'émission vers l'air		Scénario C.3 : Risque d'émission vers l'eau	Scénario D.3 : Risque d'émission vers l'eau
Résidus de neutralisation des fumées	0,5 à 10	HgCl <sub>2</sub> Hg°	Scénario A.1 : Risque d'émissions vers l'air	Scénario B.1 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air	Scénario C.1 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air	Scénario D.1 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air
				Scénario B.2 : Risque d'émission vers l'eau et l'air	Scénario C.2 : Risque d'émission vers l'air	Scénario D.2 : Risque d'émission vers l'air
					Scénario C.3 : Risque d'émission vers l'eau	Scénario D.3 : Risque d'émission vers l'eau
Charbons actifs non soufrés	1 à 50	HgCl <sub>2</sub> Hg(OH) <sub>2</sub>	Scénario A.1 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air	Scénario B.1 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air	Scénario C.1 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air	Scénario D.1 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air
				Scénario B.2 : Risque d'émission vers l'eau	Scénario C.2 : Risque d'émission vers l'air	Scénario D.2 : Risque d'émission vers l'air
					Scénario C.3 : Risque d'émission vers l'eau	Scénario D.3 : Risque d'émission vers l'eau
Charbons actifs soufrés	1 à 50	HgS	Scénario A.1 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air	Scénario B.1 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air	Scénario C.1 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air	Scénario D.1 : Risque négligeable d'émissions vers l'eau et l'air
				Scénario B.2 : Risque d'émission vers l'eau et l'air	Scénario C.2 : Risque d'émission vers l'air	Scénario D.2 : Risque d'émission vers l'air
					Scénario C.3 : Risque d'émission vers l'eau	Scénario D.3 : Risque d'émission vers l'eau

Tableau 25 – Identification des scénarios susceptibles d'entraîner des risques environnementaux par émission de mercure vers l'eau et l'air

### 6.3.3. Besoins en matière de caractérisation

Afin de mieux anticiper les risques sanitaires et environnementaux, un certain nombre de caractérisations apparaissent nécessaires à l'admission du déchet sur le site d'une part et au cours du stockage d'autre part :

- Admission du déchet :
  - o Détermination de la concentration en mercure gazeux total sur le site de prélèvement pour la protection des travailleurs et de l'environnement ;
  - o Vérification de la teneur en mercure dans l'espace de tête du flacon de lixiviation du déchet pour apprécier la propension du mercure dans le déchet à se volatiliser ;
  - o Détermination du potentiel Redox du déchet pour estimer la spéciation du mercure ;
  - o Détermination de la Capacité de neutralisation acido-basique pour apprécier la sensibilité du déchet à une variation de pH en conditions de stockage ;
  - o Caractérisation de la solubilité du mercure dans le contexte physico-chimique du stockage et de l'influence du pH et du ratio L/S pour caractériser la sensibilité de la rétention du mercure dans le déchet en conditions de stockage.
  
- Stockage :
  - o Vérification périodique du potentiel d'oxydo-réduction de l'environnement du déchet ;
  - o Détermination de la concentration en mercure gazeux total sur l'alvéole pour la protection des travailleurs et de l'environnement ;

## Conclusion

Le stockage des déchets mercuriels représente un enjeu environnemental considérable pour les exploitants de classe 1. En effet, selon la profession, les critères d'admission actuels ne seraient pas suffisants pour garantir un respect des objectifs de qualité sanitaire et environnementale d'un centre de stockage de classe 1. En particulier, ces conditions d'admission ne prennent pas en compte la spéciation du mercure qui a une influence sur sa mobilité et sa toxicité.

Le gisement actuel et prévisible de déchets mercuriels représentant un enjeu pour les exploitants de classe 1 a été identifié. Le travail préliminaire, qui a consisté à étudier les données existantes, les textes réglementaires, et à synthétiser ces données, a permis une meilleure compréhension de la problématique.

L'utilisation du mercure est totalement interdite ou limitée pour de nombreux produits de consommation (piles, thermomètres, lampes et tubes fluorescents, amalgames dentaires...), mais ces produits en fin de vie font actuellement l'objet d'une collecte et d'un recyclage afin de récupérer le mercure et de le réintroduire dans le cycle industriel. Parmi ces déchets mercuriels seuls les résidus de valorisation tels que les poudres fluorescentes sont concernés par le stockage en classe 1. Ces résidus de valorisation ne représentent qu'un gisement de mercure relativement faible par rapport au gisement potentiel que représentent les terres et gravats provenant du démantèlement des sites de production de chlore par électrolyse à cathode de mercure.

Seuls déchets mercuriels formellement identifiés, ces déchets de démolition des établissements d'électrolyse représentent en effet un gisement bien plus important de terres, bétons, et gravats qu'il faudra traiter. Ils sont difficilement quantifiables : ils représentent un enjeu important pour les producteurs de chlore de même que pour les exploitants de classe 1 et les « recycleurs » de mercure qui traitent déjà une partie de ces terres polluées.

D'autres secteurs industriels tels que la chimie et la combustion produisent ou sont susceptibles de produire des déchets mercuriels, les principaux secteurs visés, sont celui de l'incinération des déchets dont les résidus d'épuration des fumées peuvent contenir des quantités non négligeables de mercure.

Il est aujourd'hui difficile pour chaque acteur d'avoir une vision à long terme de l'évolution de ces gisements. Le constat qui peut être fait aujourd'hui est le suivant : les « recycleurs » et les « classe 1 » devront faire face jusqu'en 2020 de façon complémentaire au gisement de déchets de démolition provenant des sites de production de chlore. Quant aux produits de consommation en fin de vie, il leur faudra gérer les seuls déchets d'amalgames et de lampes, qui resteront non négligeables tant que d'autres technologies plus efficaces n'auront pas vu le jour.

L'étude théorique du comportement du mercure appliquée au contexte imposé par les différentes phases de prise en charge de déchets en centre de stockage de classe 1 a permis d'identifier des conditions susceptibles d'engendrer des risques sanitaires et des risques environnementaux

Il en ressort que le premier facteur d'influence sur la mobilité du mercure est sa spéciation, donc la nature du déchet, qui détermine pour beaucoup sa volatilité et sa solubilité. Viennent ensuite les caractéristiques du milieu comme le potentiel d'oxydo-réduction, le pH, la température, la présence d'eau et de chlorures à l'origine de la formation de composés mercuriels très solubles. L'étanchéité du contenant du déchet a aussi une influence significative sur sa disponibilité à l'air et à l'eau et son contact avec le milieu.

A l'issue de cette étude, des recommandations ont été formulées en matière de limitation des risques sanitaires et environnementaux par le choix de scénarios de prise en charge adaptées mais aussi par une meilleure caractérisation des déchets et du comportement du mercure qu'ils contiennent.



## Glossaire

- ADEME** - Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
- BREF** – Best REFerences : documents de références des MTD.
- CAS** - Numéro attribué par le Chemical Abstracts Service, une division de l'American Chemical Society pour désigner une substance chimique.
- CSDU X** - Centre de Stockage de Déchets Ultimes de classe X = CET X = Centre d'Enfouissement Technique de classe X
- DEEE** – Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques
- DRIRE** - Direction Régionale de l'Industrie de la Recherche et de l'Environnement
- EUROCHLOR** – fédération européenne des producteurs de chlore-alkali.
- ICPE** – Installation Classée pour la Protection de l'Environnement
- IPPC** - Integrated Pollution Prevention and Control
- JO** – Journal Officiel
- JOCE** - Journal Officiel de la Communauté Européenne
- LSD** - Limitation des Substances Dangereuses : directive LSD ou RoHS
- MEDD** - Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable
- MS** – Matière Sèche
- MTD** – Meilleures Techniques Disponibles
- OM** - Ordures Ménagères
- OSPAR** - Convention du 22 septembre 1992 pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est. Elle a uni et mis à jour la Convention d'Oslo de 1972 sur les opérations d'immersion de rejets en mer et la Convention de Paris de 1974 sur la pollution marine d'origine tellurique.
- PARCOM** – Convention de Paris de 1974 sur la pollution marine d'origine tellurique.
- PNUE** – Programme des Nations Unies pour l'Environnement
- PPNU** – Produits Phytosanitaires Non Utilisés
- REACH** - Registration, Evaluation and Autorisation of Chemicals : enregistrement, évaluation et autorisation des produits chimiques. Projet de loi qui doit permettre l'identification et l'élimination progressive des produits chimiques les plus dangereux.
- RE.CO.R.D** - Réseau Coopératif de Recherche sur les Déchets
- REFIOM** - Résidus d'Epuration des Fumées d'Incinération des Ordures Ménagères
- RoHS** - Restriction of the use of certain Hazardous Substances : la directive RoHS ou LSD a comme objectif la restriction de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques.
- SHD**- syndicat des halogènes et dérivés
- UIOM** - Usine d'Incinération des Ordures Ménagères
- VLE** – Valeurs Limites d'émission
- VHU** - Véhicules Hors d'Usage

## Bibliographie

- [1] AGHTM, « Les déchets mercuriels en France », TSM n°7-8, juillet-août 1999, p°20-48
- [2] AGHTM, « Les déchets mercuriels en France », TSM n°3, mars 2000, p°17-53
- [3] LASCOURREGES Jean-François, « Le mercure, quel impact sur l'homme et l'environnement, comment le mesurer, que faire des déchets mercuriels », Centre des congrès de Pau, 29 sept 2000
- [4] ADEME, « Synthèse piles et accumulateurs », collection Repères 2eme édition, novembre 2006
- [5] POLDEN INSAVALOR, « Du produit au déchet : comprendre l'origine des métaux lourds dans les ordures ménagères », janvier 1995, 3 classeurs.
- [6] Peter Maxson, « Mercury flows in Europe and the world : the impact of decommissioned chlor-alkali plants », European Commission - DG Environment, February 2004.
- [7] PNUE, « évaluation mondiale du mercure », décembre 2002
- [8] ADEME, Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, « A chaque déchets des solutions », disponible sur <http://www.ademe.fr>
- [9] MEDD (Ministère de l'écologie et du développement durable), «Liste des installations de stockage de déchets dangereux», Février 2007, disponible sur [http://www.ecologie.gouv.fr/ecologie/IMG/pdf/Liste\\_CSDD\\_200702.pdf](http://www.ecologie.gouv.fr/ecologie/IMG/pdf/Liste_CSDD_200702.pdf)
- [10] ADEME, liste européenne des déchets, disponible sur <http://www.ademe.fr/entreprises/Dechets/themes/reglementation/classification.asp>
- [11] Legifrance, le service public de la diffusion du droit, disponible sur <http://www.legifrance.gouv.fr/>
- [12] Ineris, « Mercure et ses dérivés », fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, disponible sur [www.ineris.fr](http://www.ineris.fr), dernière mise à jour 6/11/06
- [13] Ineris , « Mercure et principaux composés », données technico-économiques sur les substances chimiques en France, disponible sur [http://rsde.ineris.fr/fiches\\_technico\\_eco1.php](http://rsde.ineris.fr/fiches_technico_eco1.php), dernière mise à jour 13/07/2006
- [14] MEDD, Ineris, textes réglementaires sur les ICPE, disponible sur <http://aida.ineris.fr/>
- [15] ADEME Poitou-Charentes, Agence Poitou-Charentes Energie Déchets Eau, « Guide des déchets industriels », disponible sur <http://www.apcede.com/guide/dangereux/lampe.html>, dernière mise à jour 28 février 2005
- [16] ADEME Picardie, «Guide valorisation et traitement des déchets en Picardie», 2<sup>ème</sup> édition, 2003, disponible sur [http://www.cr-picardie.fr/IMG/pdf/Valorisation\\_et\\_traitement\\_dechets\\_Picardie.pdf](http://www.cr-picardie.fr/IMG/pdf/Valorisation_et_traitement_dechets_Picardie.pdf)
- [17] Eurlex, « le droit de l'union européenne », disponible sur <http://eur-lex.europa.eu/fr/index.htm>
- [18] Bureau Européen de l'Environnement, « UN TAUX ZÉRO DE MERCURE, Principaux enjeux et recommandations politiques au sujet de la Stratégie de l'UE sur le mercure », disponible sur [http://www.eeb.org/publication/Zero\\_Mercury\\_Policy\\_Paper\\_FR.pdf](http://www.eeb.org/publication/Zero_Mercury_Policy_Paper_FR.pdf), dernière mise à jour 11/04/07

- [19] POLDEN INSAVALOR, « Etude du comportement à la lixiviation de sols pollués par du mercure dans différents scénarios d'exposition », étape 1, octobre 2001. (CONFIDENTIEL)
- [20] BRGM, Thomassin J.F., Touzé S. avec la collaboration de Baranger Ph. (2003), « le mercure et ses composés », comportement dans les sols, les eaux, et les boues de sédiments, BRGM/RP-51890-FR, 119 p., 20 fig., 4 ann.
- [21] BRGM, Piantone P. (2006) - Le mercure : essai d'analyse intégrée de la problématique. Rapport final. BRGM/RP-54673-FR, 106 p., 12 fig., 19 tabl. (CONFIDENTIEL)
- [22] ADEME, FNADE, « éco-profil du stockage des déchets dangereux en sites collectifs en France », 2003, 15 p.
- [23] ADEME, IRH, «déchets de santé à risques mercuriels», Rapport final, avril 2001.
- [24] European Commission, Integrated Pollution Prevention and Control – “Reference document on best available techniques in the Chlor-Alkali manufacturing industry” – December 2001, 178 p.
- [25] FNADE, “Charte qualité du métier stockage des déchets” – Juillet 2004, 4 p.
- [26] <http://www.irep.ecologie.gouv.fr>
- [27] <http://www.incineration.org>
- [28] Miquel G., “Les effets des métaux lourds sur la santé et l'environnement ” – Rapport de l'Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques - Avril 2001, 365p.
- [29] ADEME, “Les installations de traitement des ordures ménagères – Résultats 2004” – Juillet 2006, 6p.
- [30] BEE, “Un taux zéro de mercure : principaux enjeux et recommandations politiques au sujet de la stratégie de l'Union Européenne sur le mercure” – Décembre 2005, 159p.
- [31] Lester L., “Le mercure en France au XXème siècle : usages et devenir” – Programme PIREN Seine, Rapport d'activité 2004, Axe 5 Dynamiques lentes, Action 5.2.2, 2004, 14p.
- [32] SFSP, “L'incinération des déchets et la santé publique : bilan des connaissances récentes et évaluation du risque” – Collection santé et société n°7, novembre 1999, 368p.
- [33] ADEME, “Bilan technico-économiques des études de mise en conformité des UIOM” , synthèse, septembre 2004, 25p.
- [34] Komla Oscar Awitor, Laurent Bernard, Olivier Bonnin, Bernard Coupat, Jean Paul Fournier, Philippe Verdier, Revue canadienne de chimie 77 pp 243-248
- [35] DIGITIP, La sidérurgie française, une industrie en pleine refonte, Le 4 pages des statistiques industrielles, n°143, février 2001
- [36] European Commission, Integrated Pollution Prevention and Control – Reference document on best available techniques for large combustion plants, july 2006, 618p.
- [37] European Commission, Integrated Pollution Prevention and Control – Reference document on best available techniques in the cement and lime manufacturing industry, December 2001, 127p.

- [38] ASTEE Commission déchets et propreté – Groupe de travail “Déchets mercuriels d’amalgames dentaires”, Rapport et propositions, Juillet 2005, 19 p.
- [39] CITEPA Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France – Séries sectorielles et analyses étendues, Rapport d’inventaire national, Février 2007, 291 p.
- [40] C. Acuna-Caro, H. Thorwarth, G. Scheffknecht, *Power Plant Chemistry* 8, 374-381, **2006**.
- [41] Z. Jinsong, L. Zhongyang, H. Changxing, C. Kefa, *Energy and Fuels* 21, 491-495, 2007.
- [42] K. J. Powell, P. L. Brown, R. H. Bryne, T. Gajda, G. Hefter, S. Sjöberg, H. Wanner, *Aust. J. Chem.* 57, 993-1000, **2004**.
- [43] O. Lawrence; *Journal of Environmental Engineering* 945-954, October **1996**.
- [44] J. M. Benoit, C. C. Gilmour, R. P. Mason, A. Heyes, *Environ. Sci. Technol.* 33, 951, 1999.
- [45] D. Dryssen, M. Wedborg, *Water, Air, Soil Pollut.* 56, 507, **1991**.
- [46] S. E. Shkol'nikov, *Russian J. Appl. Chem.* 76, 1734, **2003**.
- [47] H. Piao, P. L. Bishop, *Environmental Pollution* 139, 498-506, **2006**.
- [48] W. D. Treadwell, F. Schaufelberger, *Helvetica Chimica Acta* 29, 1936-1946, **1946**.
- [49] J. S. Waples, K. L. Nagy, G. R. Aiken, J. N. Ryan, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 575–1588, **2005**.
- [50] M. O. Barnett, R. R. Turner, P. C. Sanger, *Applied Geochemistry* 16, 1499–1512, **2001**.
- [51] E. Holley, *Chemical Geology Mercury mobilization by oxidative dissolution of cinnabar ( $\alpha$ -HgS) and metacinnabar ( $\beta$ -HgS)* 240, 313-325, 2007.
- [52] Y. Hojo, Y. Sugiura, H. Tanaka; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39, 715-720, 1977.
- [53] D. van Velzen, H. Langenkamp, G. Herb, *Waste Management & Research* 20, 556-568, **2002**.
- [54] A. C. Dash, R. K. Nanda; *J. Indian Chem. Soc.* 51, 733-735, 1974.
- [55] O. Budevsky, F. Ingman, D. H. Liem, *Acta. Chem. Scand (A)* 27, 1277-1289, 1973.
- [56] Y. Hojo, Y. Sugiura, H. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38, 641-644, 1976.
- [57] G. C. Compeau, R. Bartha, *Appl. Environ. Microbiol.* 50, 498-502, 1985.
- [58] M. K. Hamdy, O. R. Noyes, *Appl. Microbiol.* 30, 424-432, 1975.
- [59] F. M. M. Morel, A. M. L. Kraepiel, *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 29, 543-566, 1998.

- [60] J. A. Jay, K. J. Murray, C. C. Gilmour, R. P. Mason, F. M. M. Morel, A. L. Roberts, H. F. Hemond, *Appl. Environ. Microbiol.* 68, 5741-5745, 2002.
- [61] S. C. Choi, T. J. R. Chase, R. Bartha, *Appl. Environ. Microbiol.* 60, 1342-1346, 1994.
- [62] G. C. Compeau, R. Bartha, *Appl. Environ. Microbiol.* 53, 261-265, 1987.
- [63] M. Cristina-Bisinoti, W. F. Jardim, Q. Nova, *O Comportamento do MeHg no ambiente* 27, 593-600, 2004.
- [64] C. C. Gilmour, E. A. Henry, *Environ. Pollut.* 71, 131-169, 1991.
- [65] [http://www.lakes-environmental.com/Mercury/mercury\\_methylation.html](http://www.lakes-environmental.com/Mercury/mercury_methylation.html)
- [66] J. B. N. Mauro, J. R. D. Guimarães, R. Melamed, *Appl. Organometal. Chem.* 13, 631-636, 1999.
- [67] G. C. Compeau, R. Bartha, *Appl. Environ. Microbiol.* 48, 1203-1207, 1984.
- [68] G. C. Compeau, R. Bartha, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 31, 486-493, 1983.
- [69] R. J. Steffan, E. T. Korthals, M. R. Winfrey, *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 2003-2009, 1988.
- [70] T. Barkay, S. M. Miller, A. O. Summers, *FEMS Microbial. Rev.* 27, 355-384, 2003.
- [71] R. P. Mason, F. M. M. Morel, H. F. Hemond, *Water Air Soil Pollut.* 80, 775-787, 1995.
- [72] M. Marvin-Dipasquale, J. Agee, C. McGowan, R. S. Oremland, M. Thomas, D. Krabbenhoft, C. C. Gilmour, *Environ. Sci. Technol.* 34, 4908-4916, 2000.
- [73] F. Baldi, M. Pepi, M. Filippelli, *Appl. Environ. Microbiol.* 59, 2479-2485, 1993.
- [74] M. Inoko, *Environ. Pollut. Ser B.* 2, 3-10, 1981.
- [75] P. Sellers, C. A. Kelly, J. W. M. Rudd, *Nature* 380, 694-697, 1996.
- [76] J. Chen, S. O. Pehkonen, C. J. Lin, *Water Research* 37, 2496-2504, 2003.
- [77] R. P. Mason, J. R. Reinfelder, F. M. M. Morel, *Environ. Sci. Technol.* 30, 1835-1845, 1996.
- [78] L. Alderighi, P. Gans, S. Midollini, A. Vacca, *Inorg. Chim. Acta* 356, 8-18, 2003.
- [79] J. Sanz, J. C. Raposo, J. M. Madariaga, *Appl. Organometal. Chem.* 14, 499-506, 2000.
- [80] A. De. Robertis, C. Foti, G. Patanè, S. Sammartano, *J. Chem. Eng. Data.* 43, 957-960, 1998.
- [81] M. Jawaid, F. Ingman, D. H. Liem, *Acta Chem. Scand. (A)* 32, 333-343, 1978.
- [82] G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta* 57, 1340-1346, 1974.
- [83] F. Ingman, D. H. Liem, *Acta. Chem. Scand. (A)* 28, 947-956, 1974.

- [84] S. Libich, D. L. Rabenstein, *Anal. Chem.* 45, 118-124, 1973.
- [85] P. Zanella, G. Plazzogna, G. Tagliavini, *Inorg. Chim. Acta* 2, 340-342, 1968.
- [86] G. Schwarzenbach, M. Schellenberg, *Helv. Chim. Acta* 48, 28-46, 1965.
- [87] J. Sanz, J. C. Raposo, A. De Diego, J. M. Madariaga, *Appl. Organometal. Chem.* 16, 339-346, 2002.
- [88] A. E. Martell, R. M. Smith, R. J. Motekaitis, NIST Critically selected stability constants of metal complexes data base, 1998, NIST std. Ref. Database # 46, Department of commerce, Gaithersburg, MD.
- [89] M. Ravichandran, *Chemosphere* 55, 319-331, 2004.
- [90] V. A. Shagun, Y. L. Frolov, *Journal of Structural Chemistry* 45, 36-40, 2004.
- [91] R. C. Heaton, H. A. Laitinen, *Anal. Chem.* 46, 547-553, 1974.
- [92] F. Ribeiro, M. M. M. Neto, M. M. Rocha, I. TE. Fonseca, *Analytica Chimica Acta* 579, 227-234, 2006.
- [93] Webbook de chimie NIST, Base de données standards de référence NIST numéro 69.
- [94] C. C. Gilmour, E. A. Henry, *Environ. Pollut.* 71, 131-169, 1991.
- [95] J. B. N. Mauro, J. R. D. Guimarães, R. Melamed, *Appl. Organometal. Chem.* 13, 631-636, 1999.
- [96] G. C. Compeau, R. Bartha, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 31, 486-493, 1983.
- [97] R. J. Steffan, E. T. Korthals, M. R. Winfrey, *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 2003-2009, 1988.
- [98] Sanchez F., Kosson D.S., *Waste Management*, 25, 463 – 472, 2005
- [99] Gillis A.A., Miller D. R., *The science of the total environment* 260, 191-200, 2000.
- [100] Wallschläger D. et al., *Atmos. Env.* 34, 3745 – 3755, 2000
- [101] Schlüter K., *Env. Geol.*, 39, (3-4), 249 - 271, 2000
- [102] Thomassin J.F., Touzé S., Baranger P., *Le mercure et ses composés. Comportement dans les sols, les eaux et les boues de sédiments.* BRGM/RP-51890 FR, 119 p., 2003
- [103] Hamilton W.P., Bowers A.R., *Waste management*, Vol 17, N°1, p25-32, 1997.
- [104] Ghorishi, Behrooz; Gullett, Brian K. ARCADIS Geraghty and Miller, Durham, NC, USA. *Waste Management & Research* 16, 582-593, 1998.
- [105] S.Z. Lee, L. Chang, C.M. Chen, Y.I. Tsai, *Water science and technology*, Vol 43, N°2, pp 187-196, 2001.

- [106] Kim C.S., Rytuba J.J., Brown G.E., journal of colloid science 270 2004 pp 9-20 EXAFS study of mercury sorption of Fe and Al-(hydr) oxides II effect of chloride and sulphate.
- [107] Li Y.H., Lee C.W., Gullett B.K., Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption, Fuel 82, 2003, pp.451-457.
- [108] Vidic, R.D., McLaughlin, J.B. Uptake of elemental mercury vapors by activated carbons. Ameni Tech Group, University Pittsburgh, Pittsburgh, PA, USA. Journal of the Air & Waste Management Association 46, 241-50, 1996.
- [109] Ho, T. C.; Kobayashi, N.; Lee, Y.; Lin, J.; Hopper, J. R. Department of Chemical Engineering, Lamar University, Beaumont, TX, USA. Proceedings of the Annual International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies, 21st, New Orleans, LA, United States, May 13-17, 624-633, 2002.
- [110] Feng W., Bordet E., Vidic R.D., Sulfurization of carbon surface for vapour phase mercury removal I effect of temperature and sulfurization protocol II Sulfur form and mercury uptake, Carbon 44, 2998-3004, 2006.
- [111] Korpizl J. A., Vidic R.D., Effect of Sulfur Impregnation Method on Activated Carbon Uptake of Gas-Phase Mercury, Environ. Sci. Technol. 31,2319-2325, 1997.
- [112] João Valente Nabaisa, P.J.M. Carrotta, M.M.L. Ribeiro Carrotta, Marisa Belchiora, Dulce Boavidab, Tatiana Diallb and Ibrahim Gulyurtlub, Applied Surface Science, 252, 6046-6052, 2006.
- [113] Morimoto, Takefumi; Wu, Shengji; Azhar Uddin, Md.; Sasaoka, Eiji. Department of Environmental Chemistry and Materials, Okayama University, Tsushima-naka Okayama 700-8530, Japan. Fuel 84, 1968-1974, 2005.
- [114] US 3 194 629
- [115] Yan, T. Y. Mobil Technology Company, Princeton, NJ, USA. Industrial & Engineering Chemistry Research 35, 3697-3701, 1996.
- [116] Toulhoat, Herve, Roussel, Michel, Varin, Philippe, Eur. Pat. Appl. 18 pp, 1988.
- [117] Cameron, Charles, Courty, Philippe, Berrebi, Georges, Roumieu, Raymond, Rabehasaina, Hans, Eschard, Francois, Européenne de Retraitement de Catalyseurs, Eur. Pat. Appl. 12 pp. 1992.
- [118] Communication personnelle
- [119] Martellaro, P. J., Moore, G. A., Peterson, E. S., Abbott, E. H., Gorenbain, A. E. Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, Idaho Falls, ID, USA. Separation Science and Technology 36, 1183-1196, 2001.
- [120] Liu, Yangsheng, Xie, Shaodong, Li, Yaqiong, Liu, Yushan, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing, Peop. Rep. China. Environmental Science & Technology 41, 1735-1739, 2007.
- [121] Schuttenhelm, Wolfgang, Hartenstein, Hans-Ulrich, Licata, Anthony, L. and C. Steinmuller GmbH, Gummersbach, Germany. Annual Waste-to-Energy Conference, Proceedings of a Specialty Conference, 6th, Miami Beach, FL, United States, May 11-13, 119-139, 1998.

**[122]** Brandon N.P., Francis P.A., Jeffrey J., Kelsall G.H., Yin Q., J. Electrochem. Chem., 497, 18, 2001.

**[123]** Powell K.J., Brown P.L., Bryne R.H., Gajda T., Hefter G., Sjöberg S, Wanner H.. Aust. J. Chem., 57, 993-1000, 2004.

**[124]** Lide D.R., Handbook of chemistry and physics. 76<sup>th</sup> ed. CRC Press 1995. 2538 p.

**[125]** Mermoud A. Propriétés de base du sol et de la phase liquide. Cours de physique du sol. EPFL, janvier 2006

**[126]** Kuhnt G., Muntau H., Eurosoil : Identification, collection, treatment, characterization – Joint Research Center. Ispra, Déc. 1994, 154 p.



## Contacts

### **ADEME - Sophia Antipolis**

Didier Gabarda-Oliva  
500 route des Lucioles - 06560 VALBONNE  
04 93 95 79 33  
[didier.gabarda-oliva@ademe.fr](mailto:didier.gabarda-oliva@ademe.fr)

### **ADEME - Angers**

Laurent CHATEAU  
20, avenue du Grésillé - 49004 ANGERS Cedex 01  
02 41 20 42 81  
[laurent.chateau@ademe.fr](mailto:laurent.chateau@ademe.fr)

Marie-Odile BIRMELE

Service VIC (valorisation des informations et connaissances)  
02 41 20 41 90  
[marie-odile.birmele@ademe.fr](mailto:marie-odile.birmele@ademe.fr)

### **ADIVALOR**

Marc Van Heeswyck  
71 cours albert Thomas- 69447 Lyon cedex 03  
04 72 68 93 88  
[m.van-heeswyck@adivalor.fr](mailto:m.van-heeswyck@adivalor.fr)

### **CITRON**

Patrick Levallois  
Port Sud du Havre  
Route des Gabions - BP 51 - 76700 ROGERVILLE  
02 32 92 72 27  
[plevallois@citron.ch](mailto:plevallois@citron.ch)

### **DUCLOS ENVIRONNEMENT**

Franck Margnat  
86, Avenue du 8 Mai 1945 - 13240 Septèmes les Vallons – France  
04 91 96 30 00  
[fmargnat@duclos-sa.com](mailto:fmargnat@duclos-sa.com)

**GPSUP** (groupement national pour la prévention des risques professionnels dans l'enseignement supérieur)

Guillaume Gérard  
04 91 10 61 68  
[gerard.guillaume@up.univ-mrs.fr](mailto:gerard.guillaume@up.univ-mrs.fr)

### **LUMIVER OPTIM**

Adrien Ponchel  
ZI B 31-2 rue de Luyot - 59113 SECLIN  
03 20 96 50 25  
[adrien.ponchel@hotmail.fr](mailto:adrien.ponchel@hotmail.fr)

**MBM**

Franck Desgranges  
ZA des Randonnays  
72210 VOIVRES LES LE MANS  
02 43 88 52 15  
[mercure.boys.manufacture@wanadoo.fr](mailto:mercure.boys.manufacture@wanadoo.fr)

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**

Jean-Noel Verpeaux  
01 55 55 89 85  
[jean-noel.verpeaux@recherche.gouv.fr](mailto:jean-noel.verpeaux@recherche.gouv.fr)

**RECYLUM**

Vanessa Montagne  
17, rue de l'Amiral Hamelin - 75116 Paris  
01-56-28-95-90  
[vmontagne@recylum.com](mailto:vmontagne@recylum.com)

**SITA-FD**

Guillaume Louchez  
132 rue des trois Fontanot - 92758 Nanterre cedex  
01 42 91 66 47  
[guillaume.louchez@sita.fr](mailto:guillaume.louchez@sita.fr)

**SARP INDUSTRIES**

Michel Mori  
427 route du Hazay – Zone portuaire de Limay-Porcheville – 78520 Limay  
01 34 97 26 60  
[mmori@sarpindustries.fr](mailto:mmori@sarpindustries.fr)  
Sandrine Durand-Dubief  
01 34 97 24 12  
[sduranddubief@sarpindustries.fr](mailto:sduranddubief@sarpindustries.fr)

**TCMS - Groupe REMONDIS Electrorecycling**

Luc Blanquart  
ZAC des Marots - Route Ecluse - BP3 - 10800 Saint Thibault  
03 25 41 62 68  
[luc.blanquart@remondis.fr](mailto:luc.blanquart@remondis.fr)

**TREDI - Séché Global Solutions**

Marie-Therese Petit  
9, avenue de la Forêt de Haye - BP 184 - 54505 Vandoeuvre lès Nancy  
03.83.44.12.10  
[mt.petit@tredi.groupe-seche.com](mailto:mt.petit@tredi.groupe-seche.com)

**Groupe Séché**

Philippe Ruat  
Les Hêtres – 53810 Changé  
02 43 59 60 03  
[p.ruat@groupeseche.fr](mailto:p.ruat@groupeseche.fr)

## Annexes

Annexe 1 : Fiche toxicologique n°55 de l'INRS « mercure et composés minéraux »	139
Annexe 2 : Comité de suivi de l'étude	146
Annexe 3 : Le mercure et ses composés	147
Annexe 4 : Diagrammes Eh-pH , et Ph-[Cl] du mercure et ses dérivées	148
Annexe 5 : Le comportement du mercure dans le sol et son cycle biogéochimique	152
Annexe 6 : extrait de l'arrêté du 30 décembre 2002 relatif au stockage de déchets dangereux : procédure d'admission	154
Annexe 7 : charte qualité métiers du stockage FNADE	161
Annexe 8 : cas des émissions de l'UIOM d'Ivry sur seine (TIRU)	165
Annexe 9 : liste des installations de traitement de déchets enregistrées dans IREP	167
Annexe 10 : Statistiques nationales des émissions de mercure de la sidérurgie, métallurgie et coke	170
Annexe 11 : Statistiques nationales des émissions de mercure des centrales thermiques et électriques	171
Annexe 12 : Statistiques nationales des émissions de mercure du ciment et de la chaux	172
Annexe 13 : Identification des secteurs de l'industrie chimique et para-chimique producteurs de déchets mercuriels	173
Annexe 14 : Identification des secteurs de la combustion producteurs de déchets mercuriels	194

## Annexe 1 : Fiche toxicologique n°55 de l'INRS « mercure et composés minéraux »



FICHE TOXICOLOGIQUE N° 55

Edition 1997\*

Hg

## Numéros CE

Index N° 080-001-00-0 et EINECS N° 231-106-7 (mercure)

Index N° 080-002-00-6 (composés minéraux du mercure à l'exception du sulfure mercurique et de ceux cités ci-dessous)

Index N° 080-003-00-1 et EINECS N° 233-307-5 (dichlorure de dimercure ; calomel ; chlorure de mercure (I) ; chlorure mercurieux)

Index N° 080-005-00-2 et EINECS N° 211-057-8 (fulminate de mercure (II))

Index N° 080-006-00-8 et EINECS N° 215-629-8 (oxycyanure de mercure (II))

Index N° 080-010-00-X et EINECS N° 231-299-8 (dichlorure de mercure ; chlorure de mercure (II) ; chlorure mercurique)

# Mercure et composés minéraux (\*)

Note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS

### CARACTERISTIQUES

#### Utilisation [1 à 10]

Le *mercure* métal a trois grands domaines d'applications industrielles :

- dans l'industrie électrique comme constituant de piles, de lampes, de tubes fluorescents, de redresseurs de courant, de contacteurs... ;

- dans l'industrie chimique comme cathode liquide dans les cellules d'électrolyse du chlorure de sodium (production de chlore et de soude) ;

- dans la fabrication d'instruments de mesure et de laboratoire (thermomètres, baromètres, densimètres, pompes à vide...).

Il sert également à la préparation d'amalgames (dentaires avec l'argent, de joaillerie avec le cadmium...) et de nombreux dérivés mercuriels minéraux ou organiques.

Ses *dérivés minéraux* trouvent de nombreux usages notamment dans les domaines suivants :

- composants de piles sèches ou électrolyte pour accumulateurs,

- catalyseurs en synthèse organique, notamment pour la production de chlorure de vinyle monomère,

(\*) Cette fiche considère le mercure inorganique, c'est-à-dire le mercure sous forme élémentaire ou de composés mercuriels (mercure I) ou mercuriques (mercure II). Sont particulièrement pris en compte les composés mercuriels fréquemment rencontrés dans l'industrie - oxyde, chlorure, sulfate - et le sulfure qui est le principal constituant des minerais du métal (cinabre). Sont exclus les composés organomercuriels dans lesquels le mercure est directement lié à un atome de carbone par une liaison covalente.

- intermédiaires pour la préparation de dérivés organo-mercuriels.

Le sulfure mercurique (cinabre), pigment connu depuis l'antiquité, est encore employé comme tel pour certaines matières plastiques, le papier, la cire.

#### Propriétés physiques [1 à 13]

Le *mercure* est le seul métal liquide à température ordinaire. Ce liquide blanc argenté, brillant, très dense et très mobile, est pratiquement insoluble dans l'eau comme dans les solvants organiques usuels.

Malgré une tension de vapeur faible, il émet, dès la température ordinaire, des vapeurs en quantité appréciable (à 24 °C concentration de vapeur saturante = 18 mg/m<sup>3</sup>).

L'*oxyde mercurique* qui existe sous 2 variétés (jaune et rouge) d'une même espèce cristalline est très peu soluble dans l'eau, il se décompose sous l'effet de la lumière ou de hautes températures en mercure et oxygène.

Le *sulfure mercurique* qui existe sous 2 formes cristallines allotropes (rouge et noir) est pratiquement insoluble dans l'eau.

Le *chlorure mercurique*, qui se présente sous forme de cristaux nacrés à saveur métallique désagréable, est facilement soluble dans l'eau, l'oxyde de diéthyle et l'acétate d'éthyle, très soluble dans les alcools et l'acétone. Les solutions aqueuses sont légèrement acides par suite de l'hydrolyse du sel. Les cristaux émettent des vapeurs dès la température ordinaire.

Le *sulfate mercurique*, poudre cristalline blanche noirissant à la lumière, s'hydrolyse dès qu'il est en contact avec l'eau, avec formation de sulfate basique jaune, insoluble et d'acide sulfurique.

Les caractéristiques physiques du mercure et de ses principaux composés minéraux sont indiquées dans le tableau I.

T - Toxique

**MERCURE**

R 23 - Toxique par inhalation.  
R 33 - Danger d'effets cumulatifs.  
S 7 - Conserver le récipient bien fermé.  
S 45 - En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

231-106-7 - Etiquetage CE.

T+ - Très toxique

**DICHLORURE DE MERCURE**

R 28 - Très toxique par ingestion.  
R 34 - Provoque des brûlures.  
R 48/24/25 - Toxique - risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par contact avec la peau et par ingestion.  
S 36/37/39 - Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux/du visage.  
S 45 - En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

231-299-8 - Etiquetage CE.

\* Mise à jour de l'édition 1989 portant sur la réglementation seulement.

FT n° 55 - 1/6



TABLEAU I

	Mercur	Oxyde mercurique	Chlorure mercurique	Sulfate mercurique	Sulfure mercurique
Numéros C.A.S	7439-97-6	21908-53-2	7487-94-7	7783-35-9	1344-48-5
Formule	Hg	HgO	HgCl <sub>2</sub>	HgSO <sub>4</sub>	HgS
Masse molaire	200,59	216,61	271,52	296,68	232,65
Point de fusion	-38,9 °C	dec. 500 °C	276 °C	déc. avant 550 °C	sublimation à 580 °C
Point d'ébullition à pression atmosphérique	356,6 °C		302 °C		
Densité	13,55	11,14	5,4	6,47	8,1
Densité de vapeur (air = 1)	6,93		9,8		5,39
Tensions de vapeur (en Pa)	0,16 à 20 °C 1,69 à 50 °C 11,84 à 80 °C	12 000 à 360 °C	13 à 100 °C 347 à 150 °C 3 200 à 200 °C		
Hydrosolubilité à 20 °C à 100 °C	0,02 mg/l 0,6 mg/l	52 mg/l 410 mg/l	66 g/l 584 g/l	hydrolysé	0,01 mg/l

**Propriétés chimiques [1, 2, 8, 9, 11, 13]****Mercur**

A température ordinaire et à sec, le mercur n'est pas oxydé par l'air ni par l'oxygène ; mais en présence de traces de vapeur d'eau l'oxydation peut se produire lentement ; elle est accélérée par des impuretés métalliques ou des radiations. Le soufre et les halogènes se combinent facilement au mercur dès la température ordinaire.

Les solutions d'ammoniaque attaquent rapidement le métal en présence d'air ou d'oxygène ; celles de soude ou de potasse sont sans action.

Avec les acides chlorhydrique et sulfurique, l'attaque à froid reste superficielle. Avec des acides oxydants tels que les acides sulfurique et nitrique concentrés et chauds, l'attaque est rapide, avec formation de sel et dégagement, selon le cas, de dioxyde de soufre ou de vapeurs nitreuses.

La plupart des métaux se dissolvent dans le mercur, quelquefois dès la température ordinaire, pour donner des amalgames, mais à part quelques exceptions (thallium, indium, gallium mais aussi zinc, plomb, cadmium, sodium et potassium) leur solubilité est faible. Avec les métaux alcalins, la réaction est fortement exothermique et l'introduction du métal dans le mercur chauffé peut donner une flamme. Les métaux qui résistent le mieux à la formation d'amalgame avec le mercur sont le vanadium, le fer, le niobium, le molybdène, le tantal et le tungstène.

En présence d'acide nitrique et d'éthanol, le mercur donne naissance à un produit instable — le fulminate Hg(ONC)<sub>2</sub> — qui détone à partir de 85 °C ou sous l'action d'un faible choc. En présence d'acétylène, d'ammoniac ou de dioxyde de chlore, le mercur peut donner des composés sen-

sibles au choc et susceptibles d'enflammer des matériaux combustibles.

**Composés minéraux**

L'oxyde mercurique a un caractère d'oxyde basique, mais il se comporte surtout comme un oxydant ; avec le soufre, le phosphore, le sodium, le potassium et l'hydrazine, la réaction peut être violente. Il est attaqué à froid par les halogènes et est facilement réduit par l'hydrogène.

Le chlorure mercurique peut être réduit en sel mercurieux ou en mercur par des réducteurs tels que l'aluminium, des sulfites, l'acide phosphoreux ou l'hydrazine. Avec des solutions alcalines, on peut avoir formation d'oxychlorure ou précipitation d'oxyde mercurique.

A chaud, le sulfure mercurique peut être oxydé par l'oxygène ou réduit par l'hydrogène. En présence d'eau, certains métaux peuvent libérer le mercur ; cette réaction se produit dès la température ordinaire avec le cuivre et le zinc.

**Récipients de stockage**

Le stockage de mercur « vierge » (pureté 99,9 %) peut s'effectuer dans des récipients en fer ou en acier. L'aluminium, le cuivre et ses alliages et les matières plastiques sont à proscrire absolument (avec ces dernières, formation d'un organométallique). Pour de petites quantités, des flacons de verre protégés par une gaine métallique ou plastique sont utilisés.

Le mercur dénommé communément « mercur électronique » (pureté 99,99999 % ou plus) doit être conditionné en ampoules scellées de verre blanc dit « de chimie » à l'exclusion de tout autre matériau.

L'emballage des flacons ou des ampoules de mercur doit être prévu pour assurer le

maximum de garantie dans les conditions normales de transport et de manipulation.

**Méthodes de détection et de détermination dans l'air**

Prélèvement sur un support poreux (charbon actif, Chromosorb P®), désorption thermique et dosage par absorption atomique sans flamme [14, 15].

**RISQUES****Risques d'incendie**

Le mercur ne présente pas de risque particulier d'incendie et d'explosion. Il en est de même pour la plupart de ses composés minéraux. Toutefois, certains composés tels que l'oxycyanure et le fulminate mercuriques peuvent exploser sous l'action de la chaleur ou d'un choc.

L'exposition au feu du mercur et de ses composés étant toutefois susceptible de libérer des vapeurs ou des poussières toxiques, les intervenants seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants en cas d'incendie où ces produits sont impliqués.

**Pathologie - Toxicologie****Toxicité expérimentale****Aiguë [16 à 19]**

Aucune donnée quantitative n'existe sur la toxicité chez l'animal du mercur élémentaire par voie orale ou par voie cutanée. Deux études réalisées par inhalation de vapeurs de mercur ont montré que la CL 50 est supérieure à 7,5 mg/m<sup>3</sup> chez le rat pour une exposition de 24 heures, à 29 mg/m<sup>3</sup> chez le lapin pour une exposition de 30 heures. Chez les lapins exposés à la concentration de 29 mg/m<sup>3</sup>, l'autopsie a révélé des lésions cérébrales, rénales, cardiaques et pulmonaires qui devenaient sévères lorsque l'exposition dépassait 4 heures.

Pour les composés minéraux mercuriques — oxyde, chlorure, nitrate, sulfate — la DL 50 chez la souris ou le rat est comprise entre 10 et 40 mg/kg par voie orale, entre 40 et 600 mg/kg par voie cutanée. Les symptômes observés sont essentiellement des troubles gastro-intestinaux sévères, une néphropathie tubulaire aiguë et un collapsus cardio-vasculaire.

La toxicité des composés minéraux mercuriels est sensiblement plus faible : DL 50 comprise entre 150 et 200 mg/kg par voie orale, entre 1 200 et 2 300 mg/kg par voie cutanée.

Le contact de mercur liquide avec la conjonctive du lapin n'entraîne aucun signe clinique de conjonctivite ; une réaction inflammatoire peut toutefois être démontrée histologiquement. Les solutions concentrées (≥ 0,5 %) de chlorure mercurique provoquent, chez le lapin, des lésions sévères de la cornée [20].

**Chronique** [17, 19, 21, 22]

L'inhalation quotidienne, 8 heures/jour, de vapeurs de mercure à 0,9-1 mg/m<sup>3</sup> détermine chez le chien, après 6 semaines, des lésions cérébrales et rénales réversibles si l'exposition cesse et, après quelques mois, la mort des animaux. Le singe semble pouvoir survivre plusieurs années à une telle exposition.

Dans les mêmes conditions, la concentration de 0,1 mg/m<sup>3</sup> a été bien supportée par le chien pendant 83 semaines (pas d'atteinte fonctionnelle ni histologique au niveau rénal).

Certains expérimentateurs ont observé chez le rat et le lapin, après plusieurs mois d'exposition à des concentrations de l'ordre de 0,01-0,03 mg/m<sup>3</sup>, diverses altérations neurologiques ou biochimiques dont la signification toxicologique n'est pas claire [19, 21]. Ces résultats demanderaient à être confirmés.

L'administration continue à des rats, pendant 2 ans, d'un sel mercurique (acétate) dans leur nourriture affecte leur croissance corporelle, lorsque la dose dépasse 100 ppm, et provoque des lésions rénales (augmentation du poids relatif, hypertrophie des tubules proximaux, fibrose corticale, atrophie et fibrose des glomérules) dès la dose de 40 ppm.

**Mutagenèse**

Les dérivés minéraux solubles du mercure, comme ceux de nombreux métaux lourds, exercent une action mutagène dans plusieurs systèmes expérimentaux. Ils induisent notamment *in vitro* :

- des aberrations chromosomiques dans des lymphocytes humains et dans des cellules d'embryons de souris en culture [23, 24],
- une synthèse non programmée d'ADN par des cellules tumorales de souris [25, 26],
- des échanges de chromatides sœurs dans des lymphocytes de souris ou des cellules de hamster chinois [27].

Ils augmentent d'autre part la fréquence des transformations de cellules d'embryons de hamster syrien par virus [28].

*In vivo*, le chlorure mercurique est mutagène dans le test de dominance létale chez le rat [24] et il accroît la fréquence des aberrations chromosomiques dans les cellules de la moelle osseuse de hamster [29].

Il faut noter que, dans la plupart de ces systèmes, les dérivés minéraux du mercure sont nettement moins actifs que ses dérivés organiques.

**Cancérogénèse**

A la date d'édition de cette fiche, aucune donnée n'a été publiée sur un éventuel pouvoir cancérigène du mercure ou de ses dérivés minéraux sur l'animal.

**Effets sur la reproduction**

Le mercure traverse aisément la barrière placentaire ; sa présence a pu être mise en évidence dans tous les tissus et orga-

nes (surtout dans le foie et les reins) chez un fœtus de singe exposé 20 semaines à une concentration atmosphérique de 0,5 mg/m<sup>3</sup> de vapeurs de mercure [17].

Des effets embryotoxiques et fœtotoxiques ont été constatés lorsque des femelles de rats et de hamsters ont, en cours de gestation, été exposées à de faibles concentrations de vapeurs de mercure ou ont reçu, par voie orale, des doses sublétales de chlorure ou d'oxyde mercurique. On a observé, dans certains cas, une diminution du poids des nouveau-nés et certaines malformations du squelette ou du système musculaire. La souris est moins sensible à ces effets que le rat et le hamster [16, 30].

L'exposition de rats mâles à des vapeurs de mercure perturbe la spermatogénèse et réduit leur fertilité (augmentation de la mortalité post-implantation) [16].

**Toxicocinétique - Métabolisme - Mécanisme d'action** [7, 9, 17, 19, 21, 22, 31, 32]

Le métabolisme et le comportement physiologique du mercure et de ses composés minéraux varient considérablement selon leur configuration chimique et leur potentiel d'ionisation.

L'absorption du mercure métallique par voie orale est très faible (< 0,01 %) ; par voie cutanée elle peut être appréciable si le métal est à l'état très divisé.

L'absorption des vapeurs de mercure se fait très efficacement par voie pulmonaire, principalement dans les membranes alvéolaires qui, en raison de la grande diffusibilité du produit et de sa liposolubilité notable, en retiennent 80 %. Le passage dans le sang (2/3 dans les hématies, 1/3 dans le plasma) et la distribution dans les organes sont très rapides : 10 minutes après la fin de l'exposition, 30 % seulement du mercure retenu restent dans le poumon. L'accumulation se fait surtout dans les reins et aussi dans le foie, mais les essais réalisés chez le rat, le lapin, le chien et le singe ont montré que 1 % de la dose absorbée se retrouvait dans le cerveau (soit 10 fois la quantité retrouvée dans le cas d'une injection intraveineuse d'une dose équivalente de composé mercurique). Après une exposition courte, 7 % du mercure retenu sont éliminés dans l'air expiré, 2,5 % sont excrétés dans l'urine et 9 % dans les fèces dans les 3 jours qui suivent. Après une exposition prolongée, l'excrétion urinaire égale l'excrétion fécale. La demi-vie biologique a été mesurée chez des volontaires : elle est de 58 jours pour l'ensemble du corps, de 1,7 jours dans les poumons, 3,3 jours dans le sang, 21 jours pour l'ensemble de la tête et 64 jours dans les reins ; au niveau du cerveau, elle est de plusieurs années.

La concentration sanguine et la concentration urinaire ne sont pas des indicateurs valables pour la surveillance individuelle ; elles présentent en revanche un intérêt pour la surveillance collective en raison d'une bonne corrélation, à ce niveau, avec la concentration atmosphérique (respectivement, en moyenne, 35 µg/litre et 150 µg/l pour une concentration atmosphérique de 50 µg/m<sup>3</sup>, 60 µg/l et 250 µg/l pour une concentration de 100 µg/m<sup>3</sup>).

Pour les composés minéraux mercuriques administrés par voie orale, l'absorp-

tion peut atteindre 10 à 15 % ; après transport dans le sang (1/4 dans les hématies, 3/4 dans le plasma), la distribution dans les organes privilégie les reins (surtout les tubes proximaux) ; la quantité fixée dans le cerveau est très faible. La demi-vie biologique est plus courte chez la femme (29 à 41 jours) que chez l'homme (32 à 60 jours) ; il est très probable qu'elle soit plus longue dans les reins que dans le corps entier.

Dans le cas d'exposition à des aérosols de composés mercuriques, l'absorption pulmonaire peut être importante : 45 % chez le chien inhalant un aérosol d'oxyde, avec une demi-vie de 33 jours ; comme pour la voie orale, l'organe cible critique est le rein. L'absorption percutanée est appréciable dans le cas de solutions.

Le mercure élémentaire passe très facilement à travers toutes les barrières membranaires (pulmonaire, érythrocytaire, cérébrale, placentaire...). A l'intérieur des cellules, il est oxydé en ion mercurique Hg<sup>2+</sup> sous l'action de la catalase ; au niveau de l'intestin, on peut avoir une méthylation des sels mercuriques par la flore microbienne. En raison de leur grande affinité pour les groupements thiols, les ions Hg<sup>2+</sup> se fixent d'abord sur les protéines, puis sur la cystéine et le glutathion intracellulaires.

Le mécanisme de l'action toxique du mercure repose sur l'inhibition des enzymes thiol-dépendantes et sur la perturbation du système de transport des tubules rénaux.

Il faut noter enfin que des doses répétées de mercure induisent la synthèse d'une métallothionéine, protéine impliquée dans la détoxication du métal ; on assiste ainsi au développement d'une tolérance au produit.

**Toxicité sur l'homme****Aiguë** [7 à 9, 13, 17, 21, 32, 33]

Avec le mercure élémentaire, deux types d'intoxication peuvent survenir avec des conséquences différentes.

- Par inhalation de vapeurs, on observe une irritation des voies respiratoires (pneumopathie diffuse avec œdème interstitiel), une encéphalopathie parfois grave (coma, convulsions), des troubles digestifs (nausée, vomissement, diarrhée), une stomatite et une atteinte tubulaire rénale modérée. Ces signes peuvent s'accompagner d'un érythème scarlatiniforme. Ils apparaissent, en cas d'exposition de quelques heures, pour des concentrations atmosphériques de 1 à 3 mg/m<sup>3</sup>.

- Par effraction cutanée de mercure liquide venant souiller des plaies, on observe des signes inflammatoires locaux importants et récidivants si le métal n'est pas enlevé ; en revanche, les signes d'intoxication générale sont rares. En cas de passage intraveineux, le métal peut se répandre dans l'organisme et y causer des lésions nécrotiques, en particulier par embolie artérielle.

- En cas d'ingestion, le mercure n'entraîne pas d'intoxication systémique du fait de sa très faible absorption digestive.

L'ingestion accidentelle de sels mercuriques, au contraire, entraîne immédiatement une inflammation de l'ensemble du

tractus gastro-intestinal (douleurs abdominales, vomissements et diarrhée souvent sanglants) ; une insuffisance rénale aiguë anurique par néphrite tubulaire interstitielle apparaît dans les 24 premières heures, suivie le 2<sup>e</sup> ou le 3<sup>e</sup> jour par une stomatite (élimination salivaire de mercure) ; on note parfois une éruption cutanée. L'anurie peut se prolonger pendant une quinzaine de jours en cas d'intoxication massive. L'intoxication est d'autant plus sévère que le dérivé en cause est plus soluble.

Les gouttes de mercure ayant pu accidentellement pénétrer dans l'épithélium corné en sont éliminées rapidement, sans réaction importante. Les solutions concentrées de la plupart des dérivés minéraux — particulièrement du chlorure et du nitrate mercuriels — sont en revanche irritantes pour les yeux et pour la peau [20].

**Chronique** [7 à 9, 17, 19, 21, 22, 32, 33]

L'hydrargyrisme professionnel est la conséquence d'une intoxication chronique due, le plus souvent, à une exposition prolongée à des vapeurs de mercure et/ou à des poussières de dérivés mercuriels. Sa manifestation principale est une encéphalopathie dont les premiers signes sont discrets et peu spécifiques (irritabilité, émotivité, anxiété, insomnie) ; à la phase d'état apparaissent des tremblements des doigts et de la face (paupières, lèvres, langue), le signe le plus caractéristique étant un tremblement intentionnel qui rend difficiles les mouvements précis. Ces troubles peuvent s'aggraver progressivement jusqu'à devenir quasi permanents et réaliser une ataxie cérébelleuse. Des modifications du comportement sont possibles (hyperexcitabilité, dépression). Une stomatite est généralement associée à l'encéphalopathie ; des chutes de dents peuvent survenir dans des intoxications sévères. L'atteinte neurologique périphérique (polynévrite sensitivomotrice distale) est assez fréquente. En revanche, les symptômes d'un syndrome néphrotique (manifestations tubulaires ou glomérulaires) sont assez rares.

Pour une exposition continue 8 heures/jour, tous les jours ouvrés, pendant une année, le seuil d'action se situerait vers la concentration de 0,06 à 0,1 mg/m<sup>3</sup> pour les symptômes non spécifiques, de 0,1 à 0,2 mg/m<sup>3</sup> pour les tremblements. Les études épidémiologiques réalisées aux Etats-Unis et au Canada ont mis en évidence une bonne corrélation entre la concentration du mercure dans l'atmosphère et sa concentration dans le sang des travailleurs exposés, ainsi qu'entre ces concentrations et l'importance des symptômes observés : la corrélation est hautement significative pour la perte de poids, l'inappétence, l'insomnie et les tremblements ; les signes neurologiques apparaissent pour des concentrations plasmatiques de l'ordre de 200 à 500 µg/l.

Si l'exposition est interrompue dès l'apparition des premiers symptômes, la récupération peut être totale ; si elle est prolongée, des séquelles organiques peuvent persister.

Le contact prolongé ou répété avec le mercure ou ses dérivés peut entraîner, de façon assez rare, une sensibilisation qui se traduit notamment par des dermatoses eczématiformes.

L'exposition prolongée ou répétée aux vapeurs de mercure induit une décoloration caractéristique du cristallin (mercuriariétis) ; celle-ci se produit également en cas d'intoxication systémique, quelles que soient la voie d'intoxication (respiratoire, gastro-intestinale, cutanée) et la nature du composé mercuriel ; elle peut même être observée en absence d'autres signes cliniques [20].

#### Mutagenèse, effets sur la reproduction

Un nombre anormalement élevé d'aberrations chromosomiques a été observé chez des travailleurs professionnellement exposés au mercure [34, 35].

Une augmentation de l'incidence des avortements spontanés et des mastopathies a été signalée chez des femmes exposées à des vapeurs de mercure (concentration atmosphérique maximale : 0,08 mg/m<sup>3</sup>) [22]. Des cas d'oligospermie et de stérilité ont été observés chez des travailleurs exposés à l'oxyde mercurique dans une fabrique de batteries [7].

#### Valeurs limites d'exposition

En France, le ministère du Travail a fixé des valeurs limites de moyenne d'exposition (VME) indicatives qui peuvent être admises dans l'air des locaux de travail :

- 0,05 mg/m<sup>3</sup> pour les vapeurs de mercure,
- 0,1 mg/m<sup>3</sup> (exprimé en Hg) pour les composés minéraux du mercure.

## REGLEMENTATION

### Hygiène et sécurité du travail

#### 1° Règles générales de prévention des risques chimiques

- Articles R. 231-54 à R. 231-54-8 du Code du travail.

#### 2° Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.

- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au J.O.).

- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (J.O. du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (J.O. du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

#### 3° Douches

- Arrêté du 23 juillet 1947 modifié (J.O. du 30 juillet 1947) pris en application de l'article R. 232-2-4 du Code du travail. Au tableau I des travaux salissants, annexé à cet arrêté, figurent certains travaux faisant intervenir le mercure et ses composés.

#### 4° Valeurs limites d'exposition

- Circulaire du ministère du Travail du 13 mai 1987 (non parue au J.O.).

#### 5° Maladies de caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la Sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

#### 6° Maladies professionnelles

- Article L. 461-4 du Code de la Sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail ; tableau n° 2.

#### 7° Surveillance médicale spéciale

- Arrêté du 11 juillet 1977 (J.O. du 24 juillet 1977) fixant la liste des travaux nécessitant une surveillance médicale spéciale (travaux comportant la préparation, l'emploi, la manipulation ou l'exposition au mercure et à ses composés) et circulaire du 29 avril 1980 (non parue au J.O.).

- Circulaire du ministère du Travail du 2 mai 1985 relative aux missions du médecin du travail à l'égard des salariées en état de grossesse (non parue au J.O.).

#### 8° Classification et étiquetage

a) du mercure et de ses composés minéraux purs :

• arrêté du 20 avril 1994 (J.O. du 8 mai 1994) qui prévoit notamment la classification suivante :

- pour le mercure :

Toxique R 23 R 33

- pour les composés minéraux autres que le sulfure mercurique et que ceux nommément désignés

Très toxique R 26/27/28 R 33

b) des préparations contenant du mercure ou des composés du mercure :

• arrêté du 21 février 1990 (J.O. du 24 mars 1990) ; des limites de concentration peuvent être fixées à l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994.

#### 9° Travaux interdits

- Article R. 234-9 du Code du travail concernant certains travaux interdits aux femmes (couperies de poils).

- Article R. 234-20 du Code du travail concernant certains travaux interdits aux jeunes travailleurs âgés de moins de dix-huit ans.

- Arrêté du 8 octobre 1990 (J.O. du 9 novembre 1990) fixant la liste des travaux pour lesquels il ne peut être fait appel aux salariés sous contrat de travail à durée déterminée ou aux salariés des entreprises de travail temporaire (chlorure et oxy-cyanure mercuriques) et circulaire du 26 novembre 1990 (non parue au J.O.).

#### 10° Entreprises extérieures

- Arrêté du 19 mars 1993 (J.O. du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

#### 11° Restriction d'emploi

- Décret du 2 octobre 1992 (J.O. du 4 octobre 1992) : interdiction d'utiliser des composés du mercure dans les produits antialgues, les produits de traitement des eaux industrielles et pour l'imprégnation des textiles lourds industriels et des fils destinés à leur fabrication.

#### Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, Imprimerie des Journaux officiels, brochures n° 1001 :



- 1110 ou 1130, fabrication ;
- 1111 ou 1131, emploi ou stockage ;
- 1177, emploi de catalyseurs mercuriels dans des procédés industriels ;
- arrêtés du 10 juillet 1990, du 21 novembre 1991 et du 1<sup>er</sup> mars 1993 modifiés ; rejets de mercure.

#### Protection de la population

- Décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines substances et préparations vénéneuses (articles R. 5149 à R. 5170 du Code de la Santé publique) et décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines substances et préparations dangereuses (J.O. du 31 décembre 1988) et circulaire du 2 septembre 1990 (J.O. du 13 octobre 1990) :
  - détention dans des conditions déterminées,
  - étiquetage (cf. 8°),
  - cession réglementée.
- Jouets et amusettes. Code de la Santé publique, article L. 143 et décret du 15 juin 1945 (J.O. du 17 juin 1945). Sont interdites la fabrication et la distribution de jouets ou d'amusettes contenant du sulfocyanure de mercure.
- Circulaire DGS/VS3/DH n° 97-305 du 22 avril 1997 relative à la gestion du risque mercuriel dans l'activité médicale (non parue au J.O.)

#### Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

##### 1° Transport par route et chemin de fer

- Transport national, ADR, RID

##### 2° Transport par air

- IATA

##### 3° Transport par mer

- IMDG

### RECOMMANDATIONS

#### I. Au point de vue technique [3 à 6, 10, 13, 31]

##### Stockage

- Stocker le mercure et ses composés minéraux dans des locaux frais et bien ventilés. Le sol et les parois des locaux de stockage du mercure seront construits en matériaux lisses et imperméables, exempts de fissures et de joints poreux ; le sol présentera une légère déclivité conduisant à une rigole d'écoulement avec trappe d'arrêt et amenée d'eau afin qu'en cas de déversement accidentel le métal puisse être collecté sous eau et récupéré rapidement.
- Les récipients seront soigneusement fermés et étiquetés. Le métal récupéré sera conservé, dans toute la mesure du possible, en atmosphère close sous gaz inerte.

• Pour éviter de répandre du mercure, effectuer sous aspiration à partir de systèmes clos et au moyen d'appareils spécialement prévus à cet effet toutes les opérations de vidange, soutirage, remplissage ou transvasement de métal.

• Récupérer immédiatement tout mercure répandu même en faible quantité, en utilisant soit des techniques physiques (aspiration sous vide avec piège de charbon actif dopé à l'iode, congélation avec de l'azote liquide...), soit un procédé chimique (amalgamation avec un alliage indié).

#### Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux et opérations de stockage sont applicables à la manipulation du mercure et de ses composés minéraux. En outre :

• Instruire le personnel des risques présentés par les produits, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.

• Eviter l'inhalation de vapeurs ou de brouillard de mercure comme celle des aérosols solides ou liquides de ses composés minéraux. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête, notamment celles où le mercure est chauffé. En cas d'impossibilité technique, mettre en place des aspirations pour capter les émissions à leur source ainsi qu'une ventilation générale des locaux ; celle-ci ne devra pas comporter de recyclage d'air. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée à caractère exceptionnel ou pour des interventions d'urgence.

• Séparer les postes et locaux où s'effectuent des opérations pouvant donner lieu à émission de poussières, de brouillard et de vapeurs. Placer notamment dans des enceintes ventilées ou des hottes les pompes à vapeur de mercure, les interrupteurs haute fréquence et tous les dispositifs et toutes les opérations comportant un chauffage de mercure.

• Contrôler fréquemment et régulièrement la teneur de l'atmosphère en mercure ; dans les locaux où le métal est manipulé de façon régulière, la mesure en continu est recommandée.

• Eviter le contact des produits avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants imperméables non poreux à usage unique et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage. Pour la manipulation du mercure, les vêtements ne devront comporter ni poches ni revers.

• Observer une hygiène corporelle et vestimentaire très stricte : lavage des mains, des dents et du visage avant les repas, passage à la douche et changement complet de vêtements après le travail.

• Ne pas fumer, boire et manger dans les ateliers.

• Les tables de travail sur lesquelles est manipulé le mercure devront avoir des bords surélevés avec des angles arrondis et comporter une pente légère menant vers une rigole d'écoulement se déversant dans un flacon rempli d'eau de façon que le mercure répandu puisse y être collecté immédiatement. Veiller à ce que la surface exposée soit la plus petite possible.

• Les installations de chauffage des locaux de travail (radiateurs, conduites de vapeur ou d'eau chaude) seront encastrées de façon à faciliter le nettoyage et l'entretien.

• Maintenir les locaux en parfait état de propreté ; un nettoyage quotidien, systématique et approfondi sera assuré ; les aspirateurs seront munis de filtres à charbon actif capables d'adsorber les vapeurs de mercure.

• Ne jamais procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du mercure ou ses composés minéraux sans prendre les précautions d'usage [36].

• Ne jamais rejeter le mercure ou ses composés minéraux à l'égout.

• Conserver les déchets du métal et de ses dérivés dans des récipients clos spécialement prévus à cet usage et les envoyer à des centres spécialisés dans le traitement des déchets mercuriels.

#### II. Au point de vue médical

• A l'embauchage, on pratiquera un interrogatoire et un examen médical complet afin d'éviter d'exposer des personnes présentant une affection neurologique, rénale ou cutanéomuqueuse chronique.

• Ecarter les femmes enceintes ou en période d'allaitement. On exposera les risques existants aux femmes en état de procréer et on les incitera à déclarer au plus tôt une grossesse.

• Lors des examens ultérieurs, on recherchera tout signe clinique (état général, cutané, neurologique) d'intoxication au mercure. Des examens complémentaires seront régulièrement pratiqués pour étudier la fonction rénale.

• Des dosages urinaires de mercure peuvent être réalisés pour avoir une idée de la variation de l'imprégnation d'un sujet. Les sujets non exposés éliminent moins de 10 µg/l d'urine et les sujets exposés éliminant moins de 100 µg/l n'ont généralement pas de signe d'intoxication.

• En cas d'ingestion d'un sel de mercure, si le sujet est conscient, on tentera de le faire vomir et on organisera son transfert en milieu hospitalier pour un traitement évacuateur, symptomatique et éventuellement chélateur spécifique.

• En cas de blessure ou de souillure d'une plaie avec du mercure, le patient sera transféré à l'hôpital pour examen.

• En cas de projection cutanée ou oculaire, laver immédiatement à l'eau. Retirer les vêtements imprégnés. Si des signes persistent ou apparaissent, consulter un médecin.

#### Bibliographie

1. Mercure - Dossier d'information. Vilette d'Anthon, Laboratoires Rhône-Alpes Mercure, 1981, 42 p.
2. KIRK-OTHMER - Encyclopedia of chemical technology, 3<sup>e</sup> éd., vol. 15. New York, John Wiley and sons, 1981, pp. 143-171.
3. Encyclopedia of occupational health and safety, 3<sup>e</sup> éd., vol. 2. Genève, BIT, 1983, pp. 1332-1335.

4. Le mercure. Prévention de l'hydryargyrisme. Paris, INRS, 1982, ED 546, 43 p.
5. Mercury - Data sheet 203. Chicago, National Safety Council, 1976, 3 p.
6. Occupational health guideline for inorganic mercury. Cincinnati, NIOSH/OSHA, 1978, 5 p.
7. HAGUENOER J.M., FURON D. - Toxicologie et hygiène industrielles - Les dérivés minéraux, vol. 1. Paris, Technique et documentation, 1981, pp. 253-301.
8. SEILER L., SIGEL H. - Handbook on toxicity of inorganic compounds. New York, Marcel Dekker Inc., 1987, pp. 419-436.
9. FRIBERG L., NORDBERG G.F., VOUK V.B. - Handbook on the toxicology of metals. Amsterdam, Elsevier, 1979, pp. 503-530.
10. SITTING M. - Toxic metals. Pollution control and worker protection. Park Ridge, Noyes Data Corp., 1976, pp. 204-276.
11. PASCAL P. - Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson, 1962, vol. 5, pp. 433-954.
12. WEISS G. - Hazardous chemicals data book, 2<sup>e</sup> éd. Park Ridge, Noyes Data Corp., 1986, pp. 652-656 à 658-662.
13. Les risques d'intoxication par le mercure. Lucerne, Cahiers suisses de la sécurité du travail, 1987, CSST 145, 47 p.
14. NIOSH manual of analytical methods, 3<sup>e</sup> éd., vol. 2. Cincinnati, DHHS, 1984, méthode 6000.
15. PELTIER A., DEMANGE M. - Méthode de prélèvement et de dosage de vapeurs de mercure et de mercure urinaire. Cahiers de notes documentaires, 1977, 89, pp. 419-426 (ND 1077).
16. Registry of toxic effects of chemical substances, édition 1985-86, vol. 3A. Cincinnati, NIOSH, pp. 3060-73, 74, 80, 81, 93 et 94.
17. CLAYTON G.D., CLAYTON F.E. - Patty's industrial hygiene and toxicology, 3<sup>e</sup> éd., vol. IIA. New York, John Wiley and sons, 1981, pp. 1769-1792.
18. Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices, 5<sup>e</sup> éd. Cincinnati, ACGIH, 1986, pp. 358-359.
19. Mercure - Critères d'hygiène de l'environnement. Genève, OMS, 1977, 150 p.
20. GRANT W.M. - Toxicology of the eye. 2<sup>e</sup> éd., Springfield, Charles C. Thomas, 1974, pp. 649-662.
21. Exposition aux métaux lourds : limites recommandées d'exposition professionnelle à visée sanitaire. Genève, OMS, 1980, série de rapports techniques 647, pp. 114-129.
22. Health effects assessment for mercury. Cincinnati, EPA, 1984, 37 p.
23. VERSCHAEVE L. et coll. - Comparative in vitro cytogenetic studies in mercury-exposed human lymphocytes. *Mutation Res.*, 1985, 157, pp. 221-226.
24. ZASUKHINA G.D. et coll. - Mutagenic effect of thallium and mercury salts on rodent cells with different repair activities. *Mutation Res.*, 1983, 124, pp. 163-171.
25. NAKADA S., IMURA N. - Stimulation of DNA synthesis and pyrimidine deoxyribonucleoside transport systems in mouse glioma and mouse neuroblastoma cells by inorganic mercury. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1980, 53, pp. 24-28.
26. NAKATSURU S. et coll. - Effect of mercurials on lymphocyte functions in vitro. *Toxicology*, 1985, 36, pp. 297-305.
27. MONTALDI A. et coll. - Interaction of nitrilotriacetic acid with heavy metals in the induction of sister chromatid exchanges in cultured mammalian cells. *Environ. Mutagen.*, 1985, 7, pp. 381-390.
28. CASTO B.C., MEYERS J., DI PAOLO J.A. - Enhancement of viral transformation for evaluation of the carcinogenic or mutagenic potential of inorganic metal salts. *Cancer Res.*, 1979, 39, pp. 193-198.
29. WATANABE T., SHIMADA T., ENDO A. - Effects of mercury compounds on ovulation and meiotic and mitotic chromosomes in female golden hamsters. *Teratology*, 1982, 25, pp. 381-384.
30. BERG G.C., SMITH B.S. - Toxicity of mercuric oxide to pregnant mice and the mechanism of resistance of prenatally exposed litters. *Teratology*, 1982, 26, p. 46 A.
31. Criteria for a recommended standard - Occupational exposure to inorganic mercury. Rockville, NIOSH, 1973, 127 p.
32. FOURNIER P.E. - Mercure (composés organiques non compris). Paris, Encycl. Méd. Chir., Intoxications, 7-1979, 16003 A-50, 8 p.
33. BISMUTH C. et coll. - Toxicologie clinique, 4<sup>e</sup> éd. Paris, Flammarion Médecine Sciences, 1987, pp. 510-513.
34. VERSCHAEVE L. et coll. - Cytogenetic investigation on leukocytes of workers exposed to metallic mercury. *Environ. Mutagen.*, 1979, 1, pp. 259-268.
35. POPESCU H.I., NEGRU L., LANCRANJAN I. - Chromosome aberrations induced by occupational exposure to mercury. *Arch. Environ. Health*, 1979, 34, pp. 461-463.
36. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 276. INRS. ■

## Annexe 2 : comité de suivi de l'étude

### COMITE DE SUIVI - ETUDE RECORD 06-0136/1A

Nom	Prenom	Societe	Service/Structure recherche
CHATEAU	Laurent	ADEME	Département Gestion Optimisée des Déchets
COUFFIGNAL	Bénédicte	RECORD	
GOURDON	Rémy	INSA DE LYON	LGCIE
LOUCHEZ	Guillaume	SITA FD	
MEHU	Jacques	INSAVALOR	POLDEN
MONNET	Corinne	RECORD	
MORI	Michel	SARP INDUSTRIES	EMTA
PEREZ	Alain	TOTAL	Direction Développement Durable et Environnement
PETIT	Marie-Thérèse	TREDI	Laboratoire de recherche
POISSON	Régis	AETV-Balard	
RUAT	Philippe	GROUPE SECHE	
SABOT	Jean-Louis	AETV-BALARD	
SOUCHET	Jean	SOLVAY FRANCE SA	
VERNUS	Emmanuel	INSAVALOR	POLDEN

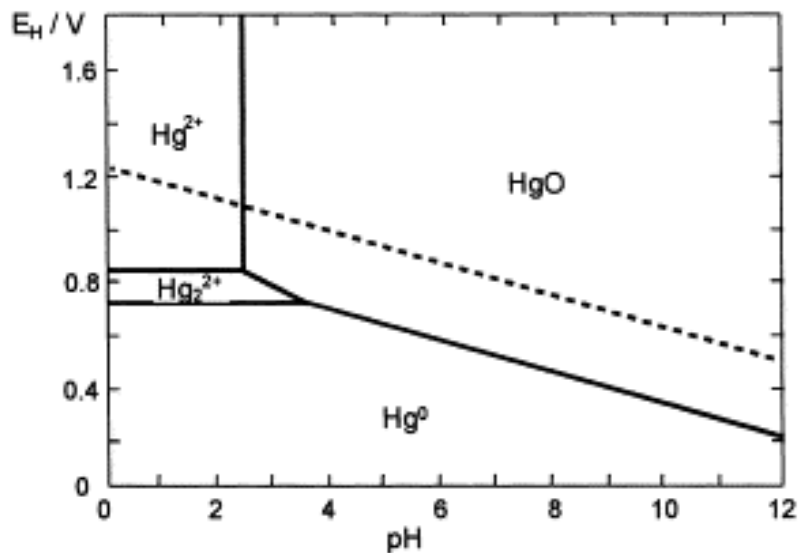
**Annexe 3 : Le mercure et ses composés**, tableau tiré du rapport BRGM 2003, « le mercure et ses composés », comportement dans les sols, les eaux, et les boues de sédiments [20]

	Mercure	Oxyde mercurique	Chlorure mercurique	Chlorure mercurieux calomel	Sulfure mercurique	Sulfate mercurique	Chlorure de méthylmercure	Diméthylmercure
Formule	Hg	HgO	HgCl <sub>2</sub>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HgS	HgSO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> HgCl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Hg
Masse molaire	200.59	216.61	271.52	472.09	232.65	296.68	251.1	230.66
Point de fusion	- 38.9 °C	Décompose 500 °C	276 °C	Sublimation à 385 °C	Sublimation à 580 °C	Décompose avant 550 °C		
Point ébullition à Patm.	356.6 °C		302 °C		584			
Densité t/m <sup>3</sup>	13.55	11.14	5.4	7.15	8.1	6.47	4.06	3.19
Densité de vapeur (air = 1)	6.93		9.8		5.39			
Tension de vapeur (en Pa)	0.16 à 20 °C 1.69 à 50 °C 11.84 à 80 °C	9,2 <sup>E</sup> -12 à 20 °C 12 000 à 360 °C	13 à 100 °C 347 à 150 °C 3200 à 200 °C	0,009			1,76 à 20 °C	8,3 <sup>E</sup> +03 à 20 °C
CteHenry/ <b>Volatilité</b> H = Pa m <sup>3</sup> /Mol	<b>729</b>	3,76 <sup>E</sup> -11	3,69 <sup>E</sup> -5				1,90 <sup>E</sup> -05	<b>646</b>
Hydro-solubilité à 20 °C à 100 °C	0.02 mg/L 0.6 mg/L	52 mg/L 410 mg/l	66 g/L 584 g/l	2 mg/L	0.01 mg/L	Hydrolysé	0,1 g/l	1 g/L

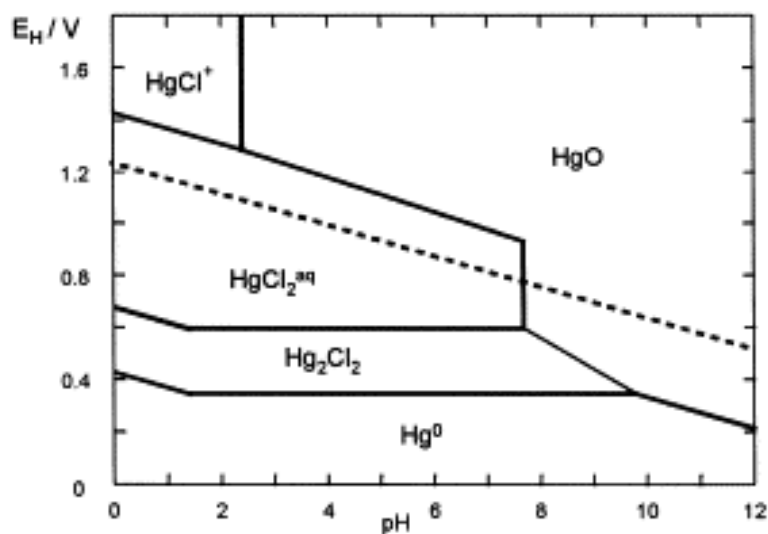
**Tabl. 5 - Caractéristiques physico-chimiques du mercure et de ses principaux composés.**

## Annexe 4 : diagrammes Eh-pH , et pH-[Cl] du mercure et ses dérivés

**Annexe 4.a** : extrait du rapport [19] « Etude du comportement à la lixiviation de sols pollués par du mercure dans différents scénarios d'exposition »



*Diagramme Eh/pH du mercure dans le système Hg – O - H*



**Diagramme Eh/pH du chlorure mercurique  
dans le système Hg – O – H – Cl (NaCl 50 mmol.l<sup>-1</sup>)**

**Annexe 4.b** : extrait du rapport BRGM 2003, « le mercure et ses composés »,  
comportement dans les sols, les eaux, et les boues de sédiments [20]

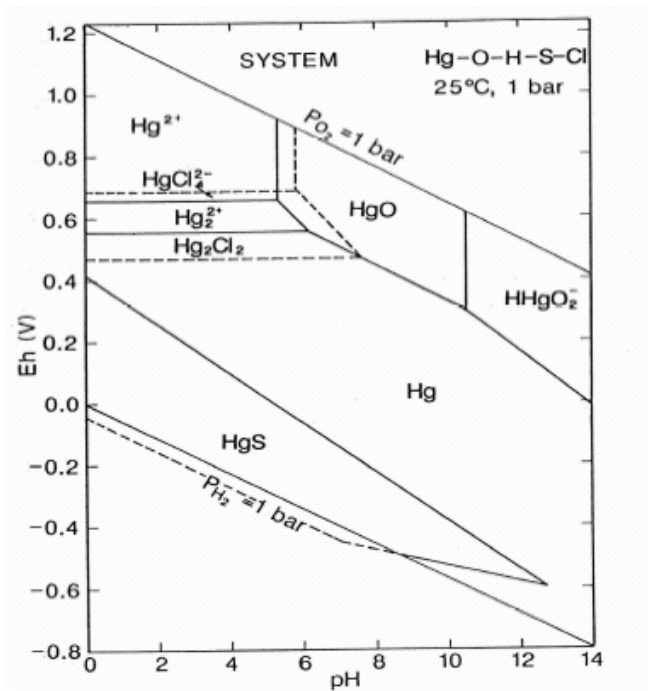
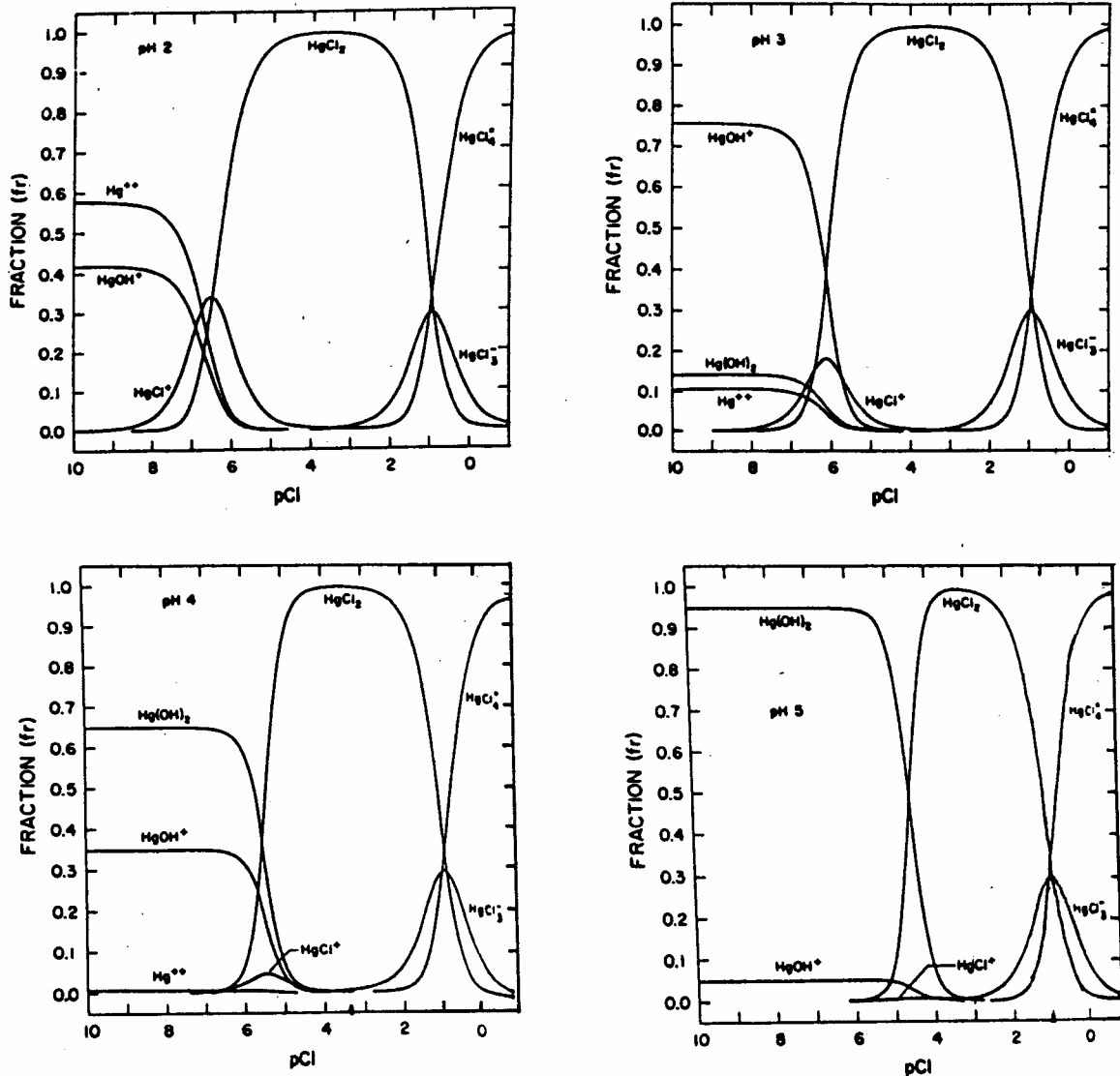


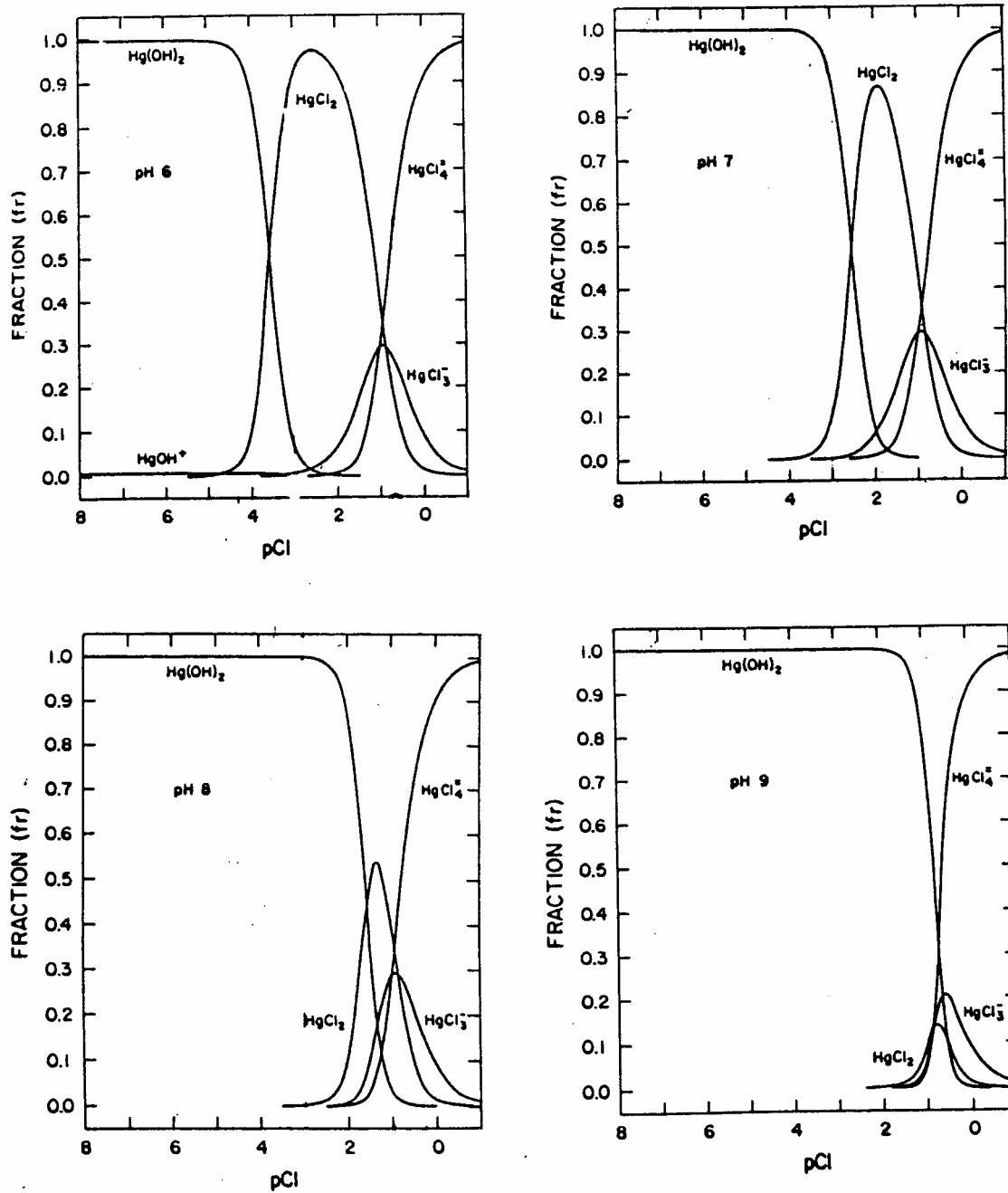
Fig. 4 - Diagramme d'équilibre Eh-pH de Hg-O-H-S-Cl (Brookins, 1988).

**Annexe 4.c** : extrait du rapport [19] « Etude du comportement à la lixiviation de sols pollués par du mercure dans différents scénarios d'exposition »



**Influence du pH et de la pCl sur la spéciation du mercure (partie 1/2)**

Les différentes espèces considérées sont :  $Hg^{2+}$  ;  $HgCl^+$  ;  $HgCl_2^0$  ;  $HgCl_3^-$  ;  $HgCl_4^{2-}$  ;  $HgOH^+$  ;  $Hg(OH)_2^0$



*Influence du pH et de la pCl sur la spéciation du mercure (partie 2/2)*



## Annexe 5 : Le comportement du mercure dans le sol et son cycle biogéochimique

**Annexe 5.a :** extrait du rapport BRGM 2003, « le mercure et ses composés », comportement dans les sols, les eaux, et les boues de sédiments [20]

La figure 9 résume le comportement possible du mercure dans un sol.

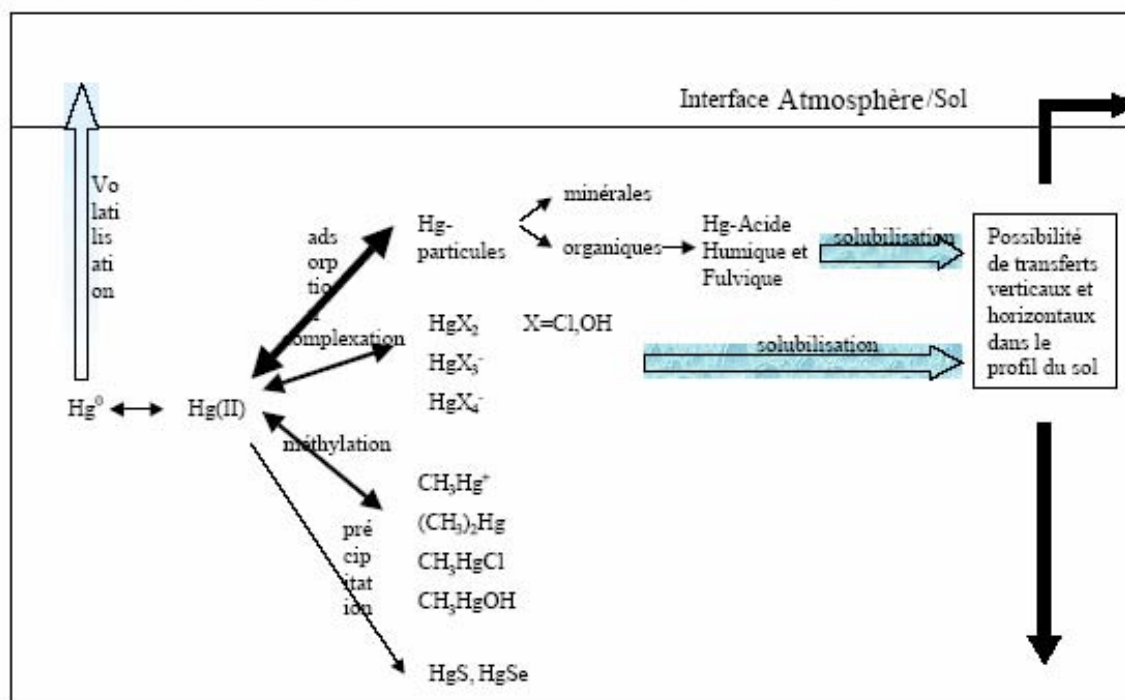


Fig. 9 - Comportement du mercure dans les sols.

**Annexe 5.b :** Figure tirée de l'ouvrage « Le mercure, quel impact sur l'homme et l'environnement, comment le mesurer, que faire des déchets mercuriels » [3]

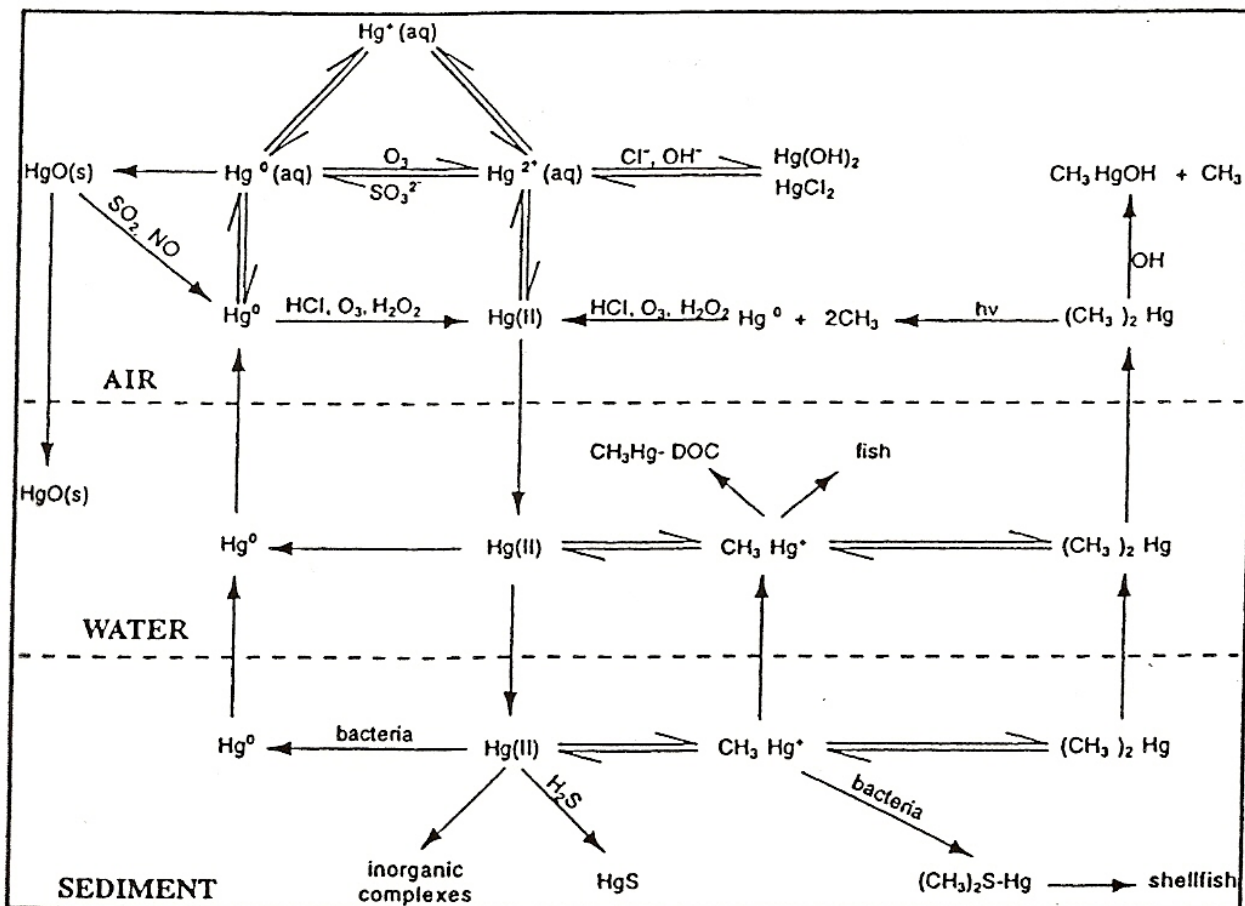


Fig. 2 - Cycle biogéochimique du mercure (d'après Stein *et al.*, 1996)<sup>38</sup>

## **Annexe 6 : extrait de l'arrêté du 30 décembre 2002 relatif au stockage de déchets dangereux : procédure d'admission**

### Chapitre III

#### Procédure d'acceptation préalable d'un déchet et vérification à l'arrivée

##### Article 8

La procédure d'acceptation en centre de stockage pour déchets dangereux comprend trois niveaux de vérification : la caractérisation de base, la vérification de la conformité, la vérification sur place.

Le producteur, ou détenteur, du déchet doit en premier lieu faire procéder à la caractérisation de base définie au point 1.1 de l'annexe I.

Le producteur, ou détenteur, du déchet doit ensuite, et au plus tard un an après la réalisation de la caractérisation de base, faire procéder à la vérification de la conformité. Cette vérification de la conformité est à renouveler au minimum une fois par an. Elle est définie au point 1.2 de l'annexe I.

Un déchet ne peut être admis dans une installation de stockage qu'après délivrance par l'exploitant au producteur, ou détenteur, d'un certificat d'acceptation préalable. Ce certificat est établi au vu des résultats de la caractérisation de base et, si celle-ci a été réalisée il y a plus d'un an, de la vérification de la conformité. La durée de validité d'un tel certificat est d'un an au maximum.

Pour les installations de stockage internes, le certificat d'acceptation préalable n'est pas requis dès lors qu'une procédure interne d'optimisation de la qualité dans la gestion des déchets est mise en place. Toutefois, les essais de caractérisation de base et de vérification de la conformité telles que définies au point 1.1 et 1.2 de l'annexe I restent nécessaires.

##### Article 9

Toute arrivée de déchets sur le site d'une installation de stockage fait l'objet des vérifications figurant à l'article 27 du titre V ainsi qu'au point 1.3 de l'annexe I.

En cas de non-présentation de l'exemplaire original d'un des documents de suivi ou de non-conformité du déchet reçu avec le déchet annoncé, le chargement est refusé. L'exploitant du centre de stockage adresse dans les meilleurs délais, et au plus tard 12 heures après le refus, une copie de la notification motivée du refus de chargement au préfet du département du centre de stockage, au préfet du département du producteur du déchet, au producteur, ou détenteur, du déchet et, si nécessaire, aux différents intermédiaires notés sur le bordereau de suivi.

## A N N E X E I

### CRITÈRES D'ADMISSION EN INSTALLATION DE STOCKAGE POUR DÉCHETS DANGEREUX

#### 1. Les trois niveaux de vérification

##### 1.1. Caractérisation de base

La caractérisation de base est la première étape de la procédure d'admission ; elle consiste à caractériser globalement le déchet en rassemblant toutes les informations destinées à montrer qu'il remplit les critères correspondant à la mise en décharge pour déchets dangereux. La caractérisation de base est exigée pour chaque type de déchets. S'il ne s'agit pas d'un déchet produit dans le cadre d'un même processus, chaque lot de déchets devra faire l'objet d'une caractérisation de base.

##### a) Informations à fournir

- a) Source et origine du déchet.
- b) Informations concernant le processus de production du déchet (description et caractéristiques des matières premières et des produits).
- c) Données concernant la composition du déchet et son comportement en matière de lixiviation. Le cas échéant, tous les éléments cités au point 3 de la présente annexe seront en particulier à analyser. La capacité de neutralisation acide (CNA) sera à évaluer, à l'exception du cas des déchets ayant subi un traitement de stabilisation.
- d) Apparence des déchets (odeur, couleur, apparence physique).
- e) Code conforme au décret en Conseil d'Etat pris en application de l'article L. 541-24 du code de l'environnement.
- f) Précautions éventuelles à prendre au niveau de l'installation de stockage.

##### b) Essais à réaliser

Le contenu de la caractérisation, l'ampleur des essais en laboratoire requis et les relations entre la caractérisation de base et la vérification de la conformité dépendent du type de déchets. Il convient cependant de réaliser le test de potentiel polluant prévu au point 2 de la présente annexe. Les essais réalisés lors de la caractérisation de base doivent toujours inclure les essais prévus à la vérification de la conformité ainsi qu'un test de lixiviation de courte durée prévue au point 1.3 de la présente annexe et un essai permettant, si nécessaire, de connaître la radioactivité. Lorsque le déchet est à stabiliser pour répondre aux seuils d'admission fixés au point 3 de la présente annexe, la caractérisation de base est effectuée sur le déchet avant stabilisation mais le test de potentiel polluant prévu au point 2 de la présente annexe est également réalisé sur le déchet stabilisé.

Les tests et analyses relatifs à la caractérisation de base peuvent être réalisés sous la responsabilité du producteur du déchet ou de l'exploitant de l'installation de stockage de déchets sur son site ou, à son initiative, dans un laboratoire compétent.

Il est possible de ne pas effectuer les essais correspondant à la caractérisation de base après accord de l'inspection des installations classées dans les cas suivants :

- toutes les informations nécessaires à la caractérisation de base sont connues et dûment justifiées ;
- le déchet fait partie d'un type de déchets pour lesquels la réalisation des essais présente d'importantes difficultés ou entraînerait un risque pour la santé des intervenants ou, le cas échéant, pour lequel on ne dispose pas de procédure d'essai ni de critère d'admission.

Un déchet ne sera admissible que si les critères d'admission du point 3 de la présente annexe sont respectés à l'issue de l'essai de potentiel polluant prévu au point 2 de la présente annexe.

Dans le cas de déchets régulièrement produits dans un même processus industriel, la caractérisation de base apportera des indications sur la variabilité des différents paramètres caractéristiques des déchets. Lorsque l'on se rapproche des seuils d'admission définis au point 3 de la présente annexe, les résultats des mesures ne peuvent montrer que de faibles variations.

Si des déchets issus d'un même processus sont produits dans des installations différentes, une seule caractérisation de base peut être réalisée si elle est accompagnée d'une étude de variabilité entre les différents sites sur les paramètres de la caractérisation de base montrant leur homogénéité.

Ces dispositions relatives aux déchets régulièrement produits dans le cadre d'un même procédé industriel ne s'appliquent pas aux déchets issus d'installation de regroupement ou de mélange de déchets.

### c) Caractérisation de base et vérification de la conformité

Sur la base des résultats de la caractérisation de base, la fréquence de la vérification de la conformité ainsi que les paramètres critiques qui y seront recherchés sont déterminés. En tout état de cause, la vérification de la conformité est à réaliser au plus tard un an après la caractérisation de base et à renouveler au moins une fois par an.

La caractérisation de base est également à renouveler lors de toute modification importante de la composition du déchet. Une telle modification peut en particulier être détectée durant la vérification de la conformité. Le producteur des déchets informera par ailleurs l'exploitant de l'installation de stockage de toute modification importante apportée au procédé industriel à l'origine du déchet.

Les résultats de la caractérisation de base sont conservés par l'exploitant de l'installation de stockage et tenus à la disposition de l'inspection des installations classées jusqu'à ce qu'une nouvelle caractérisation soit effectuée ou jusqu'à trois ans après l'arrêt de la mise en décharge du déchet.

## 1.2. Vérification de la conformité

Quand un déchet a été jugé admissible à l'issue d'une caractérisation de base et au vu des critères d'admission du point 3 de la présente annexe, une vérification de la conformité est à réaliser au plus tard un an après et à renouveler une fois par an. Dans tous les cas, l'exploitant veillera à ce que la portée et la fréquence de la vérification de la conformité soient conformes aux prescriptions de la caractérisation de base. Si le déchet subit un traitement de stabilisation, la vérification de la conformité s'effectue sur le déchet stabilisé.

La vérification de la conformité vise à déterminer si le déchet est conforme aux résultats de la caractérisation de base et aux critères appropriés d'admission définis au point 3 de la présente annexe.

Les paramètres déterminés comme critiques lors de la caractérisation de base doivent en particulier faire l'objet de tests. La vérification doit montrer que le déchet satisfait aux valeurs limites fixées pour les paramètres critiques. Sous réserve de l'accord de l'inspection des installations classées et pour un flux de déchets précis, certains éléments repris au point 3 de la présente annexe et non déterminés comme critiques lors de la caractérisation de base pourront ne pas être analysés dans la vérification de la conformité.

Les essais utilisés pour la vérification de la conformité sont choisis parmi ceux utilisés pour la caractérisation de base. Ces essais comprennent au moins un essai de lixiviation. A cet effet, on utilise les méthodes normalisées précisées au point 2 de la présente annexe.

Les tests et analyses relatifs à la vérification de la conformité sont réalisés sous la responsabilité de l'exploitant de l'installation de stockage de déchets sur le site de stockage ou sur le site de l'installation de traitement.

Les déchets exemptés des obligations d'essai pour la caractérisation de base sont également exemptés des essais de vérification de la conformité. Ils doivent néanmoins faire l'objet d'une vérification de leur conformité avec les informations fournies lors de la caractérisation de base.

Lorsque le déchet est stabilisé dans une installation dédiée au site de stockage, les essais de lixiviation et analyses sont effectués sur le déchet stabilisé et renouvelés après chaque changement de formulation.

Les résultats des essais sont conservés par l'exploitant de l'installation de stockage et tenus à la disposition de l'inspection des installations classées pendant une durée de trois ans après leur réalisation.

## 1.3. Vérification sur place

Chaque chargement de déchets fait l'objet d'une inspection visuelle avant ou après le déchargement. Les documents requis doivent être vérifiés conformément à l'article 9 du présent arrêté.

Les éléments à recueillir lors de la vérification sur place sont les suivants :

1. Vérification, le cas échéant, des documents requis par le règlement (CEE) n° 259/93 du Conseil du 1er février 1993 concernant la surveillance et le contrôle des transferts de déchets à l'entrée et à la sortie de la Communauté européenne ;
2. Existence d'un certificat d'acceptation préalable en cours de validité ;
3. Présence et vérification du bordereau de suivi du déchet ;
4. Examen visuel du chargement ;
5. Mesure de la température si nécessaire ;
6. Détection de la radioactivité si nécessaire ;
7. Prélèvement de deux échantillons dont un est analysé ;
8. Test de lixiviation de courte durée.

Dans le cas de flux importants et uniformes de déchets en provenance d'un même producteur, la nature et la fréquence des vérifications réalisées sur chaque chargement peuvent être déterminées en fonction des procédures de surveillances appliquées par ailleurs sur l'ensemble de la filière d'élimination.

Le test de lixiviation de courte durée est limité à une seule lixiviation d'une durée de dix minutes lorsque c'est la norme X 30 402-2 qui est utilisée.

Sous réserve de l'accord de l'inspection des installations classées et pour un flux de déchets précis, certains éléments repris au point 3 de la présente annexe et non déterminés comme critiques lors de la caractérisation de base pourront ne pas être analysés dans la vérification sur place.

Pour les déchets stockés par un producteur de déchets dans une installation de stockage dont il est l'exploitant et dans la mesure où il dispose d'une procédure interne d'optimisation de la qualité dans la gestion de ses déchets, cette vérification peut s'effectuer au point de départ des déchets et les documents demandés aux points 1, 2 et 3 ci-dessus peuvent ne pas être exigés.

Les échantillons sont conservés dans un local spécifique pendant une durée de deux mois et sont tenus pendant cette période à la disposition de l'inspection des installations classées.

## 2. Test de potentiel polluant

### 2.1. Modes opératoires

Le test de potentiel polluant est basé sur la réalisation d'un essai de lixiviation. Le test de lixiviation à appliquer est fonction des propriétés physiques et mécaniques du déchet. Le choix est réalisé selon les prescriptions de la norme XP 30-417 où l'on retiendra deux possibilités :

1. Déchets solides massifs ;

2. Déchets non massifs.

Le déchet est reconnu comme solide massif si ses caractéristiques physiques et en particulier dimensionnelles sont en accord avec les normes XP 30-417 et XP X 31-212 et si les résultats des tests réalisés sur le déchet conformément à la norme XP X 31-212 satisfont aux seuils suivants dans un délai maximum de 91 jours :

-  $R_c$  et  $R'_c > 1$  Mpa ;

-  $R_t$  et  $R'_t > 0,1$  Mpa.

Le test de potentiel polluant qui lui est alors appliqué est le test de lixiviation normalisé XP X 31-211 sur 24 heures.

Si le déchet est reconnu comme non massif, le test de potentiel polluant qui lui est alors appliqué est le test de lixiviation normalisé X 30 402-2.

Le test de potentiel polluant, quel que soit le choix de la méthode normalisée, comporte une seule lixiviation de 24 heures.

L'éluat est analysé et le résultat est exprimé en fonction des modalités de calcul proposées dans les annexes des normes précitées.

### 2.2. Paramètres à analyser

Le tableau ci-dessous décrit les essais normalisés ou en cours de normalisation à réaliser sur le déchet brut, le déchet traité, les éluats et les terres :

Vous pouvez consulter le tableau dans le JO  
n° 90 du 16/04/2003 page 6752 à 6761



### 3. Critères d'admission des déchets

Les déchets pourront être admis s'ils respectent les seuils suivants :

4 < pH < 13 mesure effectuée sur l'éluat ;  
Fraction soluble globale < 10 % en masse de déchet sec ;  
Siccité > 30 % en masse du déchet sec.

Les seuils ci-dessous portent sur la fraction extraite de l'éluat, exprimée en mg/kg de déchet stabilisé sec :

COT < 1 000 mg/kg ;  
Cr < 70 mg/kg ;  
Pb < 50 mg/kg ;  
Zn < 200 mg/kg ;  
Cd < 5 mg/kg ;  
Ni < 40 mg/kg ;  
As < 25 mg/kg ;  
**Hg < 2 mg/kg ;**  
Ba < 300 mg/kg ;  
Cu < 100 mg/kg ;  
Mo < 30 mg/kg ;  
Sb < 5 mg/kg ;  
Se < 7 mg/kg ;  
Fluorures < 500 mg/kg.

Outre les valeurs limites de lixiviation, les déchets admis en installation de stockage de déchets dangereux doivent, après une éventuelle stabilisation, avoir une valeur en carbone organique total inférieure ou égale à 6 % en masse de déchet sec. Si cette valeur est dépassée, une valeur plus élevée peut être admise à la condition que la valeur limite de 1 000 mg/kg soit respectée pour le COT sur le lixiviat sur la base d'un pH 7 ou au pH du déchet.

## Annexe 7 : Charte qualité métier du stockage



### CHARTRE QUALITE DU METIER STOCKAGE DES DECHETS

Soucieux de préserver l'environnement et de conserver la haute qualité des équipements et sites actuels, les professionnels du stockage regroupés au sein de la FNADE s'engagent à respecter la charte qualité suivante déclinée en quatre points :

- **Règles d'admission des déchets**

Les professionnels de la FNADE s'engagent à n'accepter sur leurs centres de stockage que des déchets respectant les paramètres et seuils définis dans leur arrêté préfectoral, complétés par ceux figurant en annexe 1

Les exploitants s'engagent à suivre les recommandations du guide FNADE « Méthodologie de classification des déchets »

Les déchets suivants ne sont pas admis directement en centre de stockage :

- ◆ Les emballages souillés dangereux tant qu'ils n'ont pas fait l'objet d'un nettoyage approprié, adapté à la fois aux matériaux constituant l'emballage et aux produits contenus.
- ◆ Les déchets produits en petite quantité dispersée (DTQD) qui sont orientés vers des filières de traitement appropriées.

- **Principe de non-dilution**

Les professionnels conscients des difficultés d'ouverture de nouveaux sites de stockage s'engagent à optimiser les capacités d'accueil des sites existants et à ne pas recourir à des techniques de dilution dans le seul but de satisfaire aux critères d'acceptation en stockage.

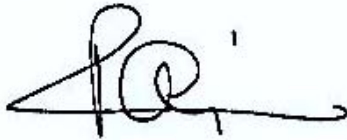
- **Promouvoir un traitement de terres polluées adapté à l'environnement**

A cette fin, les adhérents préconisent l'introduction dans la réglementation relative aux centres de stockage, de paramètres spécifiques pour les terres en complément des critères réglementaires existants de lixiviation ou de percolation.

Dans l'attente, les Professionnels s'engagent au respect des valeurs guides définies en annexe 2 pour chaque catégorie de stockage.

- **Promotion de la Charte**

Enfin, les membres de la FNADE s'engagent à promouvoir les principes de cette charte qualité au niveau européen affichant ainsi leur volonté de développement d'une politique européenne fondée sur les Best Available Technologies dans le domaine du stockage, mais également par extension dans les techniques de traitement des déchets solides à l'amont des sites.



**Patrice DAUVIN**  
Président

**FNADE**

**Bruno BERNARD**  
Président

**Commission Stockage**  
**FNADE**



**ANNEXE 1 : TABLEAU DE SYNTHÈSE DES DIFFÉRENTS SEUILS  
D'ACCEPTATION EN FONCTION DU TYPE DE STOCKAGE**

Paramètres	Stockage de déchets Inertes	Stockage de déchets Non dangereux	Stockage de déchets dangereux
	Guide K3 pour les déchets Du BTP juiln 2004	Arrêté Ministériel du 7 sept 1997 modifié.	CHARTRE QUALITE FNADE
	X 30-402 L/S = 10	X31-210 (3x16H)	X 30 402-2 L/S=10 X 31 211 déchet stabilisé
	mg/kg de Mat. Sèche	mg/kg de Mat. Brut	mg/kg de Mat. Sèche
pH			5 - 13
Fraction soluble (%)	4%		10%
Antimoine (Sb) **	0,06		5
Arsenic (As)	0,5		25
Baryum (Ba)	20		300
Cadmium (Cd)	0,04		5
Chrome Total	0,5		70
Chrome VI			5
Cuivre (Cu)	2		100
Mercure (Hg)	0,01		2
Molybdène ( Mo)**	0,5		30
Nickel (Ni)	0,4		40
Plomb ( Pb)	0,5		50
Solénium (Se)* *	0,1		7
Zinc (Zn)	4		200
Cyanures (CN)			5
Fluorures ( F)	10		500
Phénol index	1	50	100
COT(carbone organique total )	500		1000
<b>SUR DÉCHET BRUT</b>			
Siccité		30%	30%
COT	3 %		6%*

\* :cette valeur peut être dépassée si le résultat de la lixiviation selon la norme X30402-2 est inférieur à 1000 mg/Kg

\*\* : ces paramètres sont obligatoires à compter du 16 juillet 2004

**ANNEXE 2 : TABLEAU DE VALEURS GUIDES POUR L'ADMISSION DES TERRES POLLUEES EN STOCKAGE (EN COMPLEMENT DES SEUILS DONNES EN ANNEXE 1)**

Les onze premiers paramètres et seuils associés permettent à partir d'analyses de terres brutes polluées ou dépolluées effectuées lors des études simplifiées ou détaillées des risques (guide méthodologique édité par le BRGM), de prévoir une première orientation des terres vers les filières appropriées de stockage.

- ♦ Pour les stockages de déchets inertes (CSD de classe 3) ou de déchets dangereux (CSD de classe 1) la réglementation fixe des seuils sur l'éluat obtenu après un essai de lixiviation (X30402-2) qui permettent de vérifier si le déchet est admissible ou non.
- ♦ Pour les centres de stockages de déchets non dangereux (CSD de classe 2), les paramètres et seuils à appliquer en entrée de site sont ceux établis sur déchet brut.
- ♦ Les paramètres sur micropolluants organiques (de 12 à 18) constituent des valeurs seuils que la Profession demande de respecter pour chacune des filières de stockage.

Les valeurs sont des concentrations sur Matières sèches en mg/kg

Paramètres	Méthode d'essai recommandée	Valeurs en mg/kg de matière sèche sur Brut		
		K1	K2	K3
1.As	Pr EN 13657	>37	37>C>10	<10
2.Cd	Pr EN 13657	>10	10>C>2	<2
3.Cr	Pr EN 13657	>130	130>C>65	<65
4.Cu	Pr EN 13657	>1800	1800>C>400	<400
5.Hg	Pr EN 13657	100>C>7	7>C>1	<1
67.Ni	Pr EN 13657	>140	140>C>70	<70
7.Pb	Pr EN 13657	>400	400>C>85	<85
8.Zn	Pr EN 13657	>1600	1600>C>400	<400
9.Cyanures totaux	Pr NFEN 17380	>50	50>C>25	<25
10.Cyanures libres	XP ENV 13370	>5	5>C>1	<1
12.PCB	XPX 30-453	50>C>10	10>C>1	<1
13.HCT	Pr NFEN14039	10 000>C>2 000	2 000>C>500	<500
14.HAP*	CLHP	500>C>100	100>C>20	<20 *
15.BTEX	CPG	>30	30>C>6	<6
16.Benzène	CPG	30>C>6	6>C>0,5	<0,5
17.Solvants halogénés	CPG	100>C>10	10>C>2	<2
18.Benzo-a-pyrène	CPG	>5	5>C>1	<1
19.Naphtalène	CPG	>20	20>C>3	<3

## Annexe 8 : Cas des émissions de l'UIOM d'Ivry sur seine

### CONCENTRATIONS MOYENNES EN POLLUANTS (en mg/Nm<sup>3</sup> (\*) à 9 % de CO<sub>2</sub> sur gaz sec)

POLLUANTS	ANNEE 2005			VALEURS LIMITES JOUR D'EMISSION AVANT LE 28/12/2005	VALEURS LIMITES JOUR APPLICABLES A PARTIR DU 28/12/2005
	ANALYSEURS EN CONTINU	CONTROLES PERIODIQUES SOCOR	CONTROLES PERIODIQUES IRH		
poussières	9	9	10	39	10
acide chlorhydrique (HCl)	5	2	3	65	10
anhydride sulfureux (SO <sub>2</sub> )	42	25	55	300	50
monoxyde de carbone (CO)	21	20	16	100	50
oxydes d'azote (NO <sub>x</sub> )	390	333	401	-	200 (80)
acide fluorhydrique (HF)	-	0,17	0,22	2	1
composés organiques exprimés en carbone total	-	1,1	2,8	20	10
plomb +chrome + cuivre + manganèse (Pb + Cr + Cu + Mn)	-	0,19	0,37	5	-
arsenic + nickel (As + Ni)	-	0,02	0,01	1	-
mercure + cadmium (Hg + Cd)	-	0,03	0,05	0,2	-
cadmium + Thallium (Cd + Tl) **	-	0,02	-	-	0,05
mercure (Hg)	-	0,02	0,03	-	0,05
Total des autres métaux lourds : antimoine + arsenic + plomb + chrome + cobalt + cuivre + manganèse + nickel + vanadium (Sb + As + Pb +Cr + Co +Cu + Mn + Ni + V)	-	0,27	-	-	0,5

(\*) mg/Nm<sup>3</sup> = milligramme par normal mètre cube de gaz (1 m<sup>3</sup> de gaz dans les conditions normales de température et de pression, soit 273 kelvins ou 0 degré Celsius et 1,013 10<sup>5</sup> pascals ou 1,013 bar, soit à la pression atmosphérique).

(\*\*) les résultats des mesures sont exprimées à 11% d'O<sub>2</sub> à partir du mois d'octobre.

Dans le tableau suivant figurent les flux annuels de polluants (exprimés en tonnes par an) :

- aux cheminées après traitement,
- autorisés par l'arrêté préfectoral.

Il faut noter que :

- les flux de polluants à la cheminée sont calculés à partir des mesures de concentrations effectuées au cours de l'année 2005 (contrôles en continu pour poussières, HCl, SO<sub>2</sub>, CO et NO<sub>x</sub>, et 4 contrôles ponctuels pour les autres polluants), et des débits de gaz mesurés en continu rejetés en 2005 ;
- les flux autorisés par l'arrêté préfectoral sont calculés à partir des concentrations-limites de l'arrêté préfectoral et des débits réels de gaz rejetés en 2005.

Polluants	Flux de polluants	
	Rejetés à la cheminée après traitement (t/an)	Autorisés dans le cadre de l'arrêté préfectoral du 3/01/1999 (t/an)
Poussières	30	101
Acide chlorhydrique (HCl)	19	168
Anhydride sulfureux (SO <sub>2</sub> )	144	1009
Monoxyde de carbone (CO)	74	336
Oxydes d'azote (NO <sub>x</sub> )	1344	-
Acide fluorhydrique (HF)	0,680	6,7
COV méthanique exprimés en carbone total	0,635	67
Plomb + Chrome + Cuivre + Manganèse (Pb + Cr + Cu + Mn)	0,954	17
Nickel + arsenic (As + Ni)	0,048	3,4
Mercure + cadmium (Hg + Cd)	0,140	0,7

Selon l'arrêté du 20 septembre 2002

Hg < 0.05mg/Nm<sup>3</sup> et dans effluents aqueux 0.03mg/l

Résidus solides et cendres sous chaudières CET 1 à ville parisis

700 000 t de déchets et 1t de déchet = 5000Nm<sup>3</sup>

Il est mesuré 0.140 t/an de Hg + Cd

Cela correspond à 0.2g/t ou 0.04mg/Nm<sup>3</sup>

Si on prend 1g de Hg + Cd par t d'OM ou pour 5000Nm<sup>3</sup>, cela fait 0.7 t/an ou 0.2mg/Nm<sup>3</sup> ce qui est la valeur de l'arrêté préfectoral!

Il a été mesuré dans les gaz 0.02 et 0.03mg/Nm<sup>3</sup> de mercure seul (pour une norme à 0.05)

Il y a un traitement au coke de lignite pour les dioxines et furanes

Si on fait l'hypothèse (basse) que la teneur en Hg seul est 0.5 g /t OM, cela viendrait à dire que pour atteindre les 0.02mg/Nm<sup>3</sup> dans les gaz, le mercure doit être divisé par 5 et que les 4/5 sont dans les REFIOM.

Rapporté aux boues, comme 1 tonne d'OM donne 1,5 kg de boues cela fait 0.5/1500= 0.03%

Rapporté aux cendres volantes, comme 1 t d'OM donne 20kg de CV cela fait 0.5/20 000 = 0.0025%

→ On retombe sur les conclusions émises dans le paragraphe précédent. Les teneurs en REFIOM des installations équipées pour les dioxines peuvent poser problème.

## Annexe 9 : Liste des installations de traitement de déchets extrait de IREP

			Kg/an dans l'air				
			2005	2004	2003	2002	2001
Amphitria, Usine de dépollution des eaux usées du Cap Sicié	83500 La Seyne-sur-Mer	Déchets et traitements	n.d.	15.2	n.d.	n.d.	n.d.
ASTRIA	33323 Bègles	Déchets et traitements	37.0	11.0	15.0	n.d.	n.d.
	38700 La						
ATHANOR	Tronche	Déchets et traitements	n.d.	21.0	n.d.	n.d.	n.d.
AUROR'ENVIRONNEMENT	95073 Cergy	Déchets et traitements	n.d.	11.1	n.d.	n.d.	n.d.
BEARN ENVIRONNEMENT (Plate Forme DV)	64230 Lescar	Déchets et traitements	28.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BOUYER LEROUX	49280 La						
INCINERATION	Séguinière	Déchets et traitements	n.d.	n.d.	17.0	n.d.	n.d.
CENTRALE ENERGIE DECHETS DE LIMOGES METROPOLE	87280 Limoges	Déchets et traitements	21.8	<b>82.8</b>	n.d.	n.d.	n.d.
CENTRE DE TRAITEMENT THERMIQUE DE NOYELLES SOUS LENS	62221 Noyelles-sous-Lens	Déchets et traitements	33.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Centre de valorisation thermique des déchets urbains							
Lyon Sud	69007 Lyon	Déchets et traitements	12.0	15.0	14.0	n.d.	n.d.
CITRON SA	76700 Rogerville	Déchets et traitements	n.d.	12.0	n.d.	n.d.	n.d.
	19300 Rosiers-						
CORREZE INCINERATION	d'Égletons	Déchets et traitements	30.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CRETEIL INCINERATION ENERGIE	94000 Créteil	Déchets et traitements	74.8	n.d.	62.9	n.d.	n.d.
CURMA	91300 Massy	Déchets et traitements	n.d.	44.7	13.2	n.d.	n.d.
CVDM De Vedène	84270 Vedène	Déchets et traitements	18.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	78850 Thiverval-						
CVD Thiverval-Grignon	Grignon	Déchets et traitements	300	n.d.	16.3	n.d.	n.d.
CVE ANTARES	59433 Halluin	Déchets et traitements	n.d.	10.0	n.d.	n.d.	n.d.
CVE de Maubeuge	59600 Maubeuge	Déchets et traitements	27.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	76170 Saint-						
ECOSTU'AIR	Jean-de-Folleville	Déchets et traitements	11.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	27930						
ECOVAL	Guichainville	Déchets et traitements	13.3	n.d.	11.7	n.d.	n.d.
	74200 Thonon-						
INOVA France SA	les-Bains	Déchets et traitements	16.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SNET - Centrale d'Hornaing	59171 Hornaing	Déchets et traitements	28.0	<b>60.0</b>	75.0	n.d.	n.d.
NANCY ENERGIE	54710 Ludres	Déchets et traitements	n.d.	n.d.	11.3	n.d.	n.d.
NOVERGIE (COMPLEXE THERMIQUE DES HAUTS DE GARONNE)	33150 Cenon	Déchets et traitements	17.5	31.7	n.d.	n.d.	n.d.
ORVADE	45770 Saran	Déchets et traitements	28.8	32.2	30.0	n.d.	n.d.
	59282 Douchy-						
PROCYRDHIM	les-Mines	Déchets et traitements	n.d.	n.d.	46.0	n.d.	n.d.
PROTIRES	67100 Strasbourg	Déchets et traitements	46.5	36.1	n.d.	n.d.	n.d.
	62740						
	Fouquières-lès-						
RECYTECH Sa	Lens	Déchets et traitements	n.d.	34.0	34.4	n.d.	n.d.
REMIVAL	51689 Reims	Déchets et traitements	15.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SAREN	95200 Sarcelles	Déchets et traitements	26.0	13.3	n.d.	n.d.	n.d.



SARP Industries	78520 Limay	Déchets et traitements	31.0	<b>170</b>	29.4	n.d.	n.d.
	76430						
SEDIBEX	Sandouville	Déchets et traitements	11.8	n.d.	72.0	n.d.	n.d.
SIAP	33530 Bassens	Déchets et traitements	n.d.	<b>144</b>	n.d.	n.d.	n.d.
SICTOM SUD-ALLIER	03500 Bayet	Déchets et traitements	24.8	25.0	n.d.	n.d.	n.d.
SMETOM	25300 Pontarlier	Déchets et traitements	n.d.	n.d.	185	n.d.	n.d.
	38297 Saint- Quentin- Fallavier	Déchets et traitements	n.d.	n.d.	43.6	n.d.	n.d.
SNAM	13370 Fos-sur- Mer	Déchets et traitements	18.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SOLAMAT MEREX FOS- SUR-MER							
SOLAMAT-MEREX							
ROGNAC	13340 Rognac	Déchets et traitements	130	37.2	n.d.	n.d.	n.d.
SOMOVAL	77122 Monthyon	Déchets et traitements	32.5	24.2	54.4	n.d.	n.d.
SONITHERM	06300 Nice	Déchets et traitements	21.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Station d'épuration des eaux usées de la Communauté Urbaine De Strasbourg	67000 Strasbourg	Déchets et traitements	17.6	10.3	n.d.	n.d.	n.d.
Station d'épuration Lyon Saint Fons	69190 Saint-Fons	Déchets et traitements	24.2	18.2	n.d.	n.d.	n.d.
Station d'épuration à Pierre Bénite	69310 Pierre- Bénite	Déchets et traitements	29.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SYND. MIXTE TRAIT. DECHETS RANCE ET BAIE	22100 Taden	Déchets et traitements	n.d.	11.8	n.d.	n.d.	n.d.
TIRU	75013 Paris	Déchets et traitements	78.0	50.0	50.0	n.d.	n.d.
	93584 Saint- Ouen	Déchets et traitements	21.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TIRU	92130 Issy-les- Moulineaux	Déchets et traitements	48.3	<b>106</b>	56.0	n.d.	n.d.
	93584 Saint- Ouen	Déchets et traitements	n.d.	55.0	72.0	n.d.	n.d.
TREDI	38150 Salaise- sur-Sanne	Déchets et traitements	14.1	27.7	n.d.	n.d.	n.d.
UIOM	64230 Lescar	Déchets et traitements	28.2	17.3	n.d.	n.d.	n.d.
	49130 Sainte- Gemmes-sur- Loire	Déchets et traitements	n.d.	15.9	n.d.	n.d.	n.d.
UIOM de la Roseraie							
UIOM de Saint Saulve	59880 Saint- Saulve	Déchets et traitements	23.6	n.d.	28.0	n.d.	n.d.
UIOM Gien-Chateauneuf	45500 Gien	Déchets et traitements	n.d.	16.6	24.2	n.d.	n.d.
Unité de valorisation énergétique du Spernot	29200 Brest	Déchets et traitements	45.0	35.0	n.d.	n.d.	n.d.
Unité de valorisation énergétique des déchets d'Argenteuil	95100 Argenteuil	Déchets et traitements	15.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Usine d'incinération avec valorisation énergétique	14460 Colombelles	Déchets et traitements	n.d.	38.1	16.2	n.d.	n.d.
Usine d'incinération de Chambéry	73026 Chambéry	Déchets et traitements	13.3	12.6	n.d.	n.d.	n.d.
	77400 Saint- Thibault-des- Vignes	Déchets et traitements	11.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
U T R U de St Thibault des Vignes							
VALORLY	69140 Rillieux-la- Pape	Déchets et traitements	n.d.	10.1	27.1	n.d.	n.d.
<b>SOMME</b>				<b>1435.7</b>			

Les faibles teneurs prouvent qu'il y a un bon abattage. Par ailleurs on sait qu'il y a encore 43 stations à moins de 6T/H c'est-à-dire 45 000T par an. Elles vont donc émettre moins de 45 kg de mercure par an. Mais le problème des REFIOM reste entier.

Exemple Cenon

Déchets (quantité) pour la filière Mise en décharge					
Produit en t/an	2004	2003	2002	2001	2000
19 01 07* - déchets secs de l'épuration des fumées	2530	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
19 01 05* - gâteau de filtration provenant de l'épuration des fumées	181	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Déchets (quantité) pour la filière Autre traitement					
Produit en t/an	2004	2003	2002	2001	2000
19 01 07* - déchets secs de l'épuration des fumées	582	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

**Tableau 4** - Usines d'incinération d'ordures ménagères d'Ile-de-France fonctionnant en 1999. Localisation des usines sur la figure 6. C + I = compostage + incinération.

**Table 4** - Domestic waste incineration units in operation in the Ile-de-France in 1999. C + I = composting + incineration.

N°	Département	Commune	Année début	Capacité (tonnes/an)
1	77	Coulommiers		32000 C + I
2	77	Montereau-faut-Yonne		27000
3	77	Monthyon	1998	135000
4	77	Ozoir la Ferrière		67500 C + I
5	77	Samoreau		48000 C + I
6	77	Saint Thibault des Vignes	1985	140000
7	77	Vaux-le-Pénil		34000 C + I
8	78	Carrières-sous-Poissy	1999	115000
9	78	Carrières-sur-Seine	1978	125000
10	78	Guerville	1998	90000
11	78	Thiverval-Grignon	1974	243000
12	91	Massy	1986	75000
13	91	Vert-le-Grand	1998	220000
14	91	Villejust	1972	90000
15	92	Issy-les-Moulineaux	1965	540000
16	93	Saint Ouen	1990	630000
17	94	Ivry-sur-Seine	1969	750000
18	94	Rungis	1968	130000
19	95	Argenteuil	1975	180000
20	95	Saint Ouen-l'Aumône	1996	160000
21	95	Sarcelles	1978	150000

## Annexe 10 : Statistiques nationales des émissions de mercure de la sidérurgie, métallurgie et coke

Emission dans l'air			Hg en Kg/an						
			2005	2004	2003	2002	2001		
	78440								
ALPA	Gargenville	Sidérurgie, métallurgie, coke	28.0	75.0	22.0	n.d.	n.d.		
ARCELOR Atlantique et Lorraine	57190 Florange	Sidérurgie, métallurgie, coke	48.0	39.0	n.d.	n.d.	n.d.		
ASCOMETAL usine de FOS	13771 Fos-sur-Mer	Sidérurgie, métallurgie, coke	44.1	19.9	n.d.	n.d.	n.d.		
	59820								
B.U.S Valera	Gravelines	Sidérurgie, métallurgie, coke	33.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
COMILOG	59820								
DUNKERQUE	Gravelines	Sidérurgie, métallurgie, coke	65.0	44.0	107	n.d.	n.d.		
	62202								
COMILOG France	Boulogne-sur-Mer	Sidérurgie, métallurgie, coke	n.d.	n.d.	95.0	n.d.	n.d.		
	52220								
GHM	Sommevoire	Sidérurgie, métallurgie, coke	n.d.	124	n.d.	n.d.	n.d.		
	78270								
ITON-SEINE	Bonnières-sur-Seine	Sidérurgie, métallurgie, coke	31.0	54.6	n.d.	n.d.	n.d.		
Laminés Européens	59125 Trith-Saint-Léger	Sidérurgie, métallurgie, coke	38.4	84.7	n.d.	n.d.	n.d.		
MITTAL STEEL	57360								
GANDRANGE	Amnéville	Sidérurgie, métallurgie, coke	n.d.	n.d.	49.9	n.d.	n.d.		
	59760								
RDME	Grande-Synthe	Sidérurgie, métallurgie, coke	87.0	184	230	n.d.	n.d.		
	77130								
SAM MONTEREAU	MonterEAU-Fault-Yonne	Sidérurgie, métallurgie, coke	29.0	26.0	n.d.	n.d.	n.d.		
SOLLAC	59760								
ATLANTIQUE	Grande-Synthe	Sidérurgie, métallurgie, coke	54.0	134	74.0	n.d.	n.d.		
DUNKERQUE									
SOLLAC									
MEDITERRANEE	13776 Fos-sur-Mer	Sidérurgie, métallurgie, coke	73.0	214	71.0	n.d.	n.d.		
SITE DE FOS									
UGINE & ALZ	62330								
France	Isbergues	Sidérurgie, métallurgie, coke	23.1	16.0	n.d.	n.d.	n.d.		
V Et M FRANCE - Acierie de Saint-Saulve	59880 Saint-Saulve	Sidérurgie, métallurgie, coke	n.d.	25.9	n.d.	n.d.	n.d.		
<b>SOMME</b>			<b>555</b>	<b>1041</b>					

### Annexe 11 : Statistiques nationales des émissions des centrales thermiques et électriques

			Kg/an dans air					
			Kg de CO <sub>2</sub> /an	2005	2004	2003	2002	2001
Centre de production thermique d'ALBI	81011 Albi			11.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Centre de production thermique de VITRY SUR SEINE	94400 Vitry-sur-Seine	1450 000 000		47.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Centre de production thermique EDF de BOUCHAIN	59111 Bouchain	1080 000 000		35.0	12.6	12.0	n.d.	n.d.
EDF - Centre de production de la MAXE	57146 Woippy	11990 000 000	9900000001990000000	71.0	23.0	23.0	n.d.	n.d.
EDF (Centre de production thermique de VITRY SUR SEINE)	94400 Vitry-sur-Seine	1170 000 000		n.d.	17.0	21.0	n.d.	n.d.
EDF - Centre de production thermique EDF de BLENOD	54701 Pont-à-Mousson	2770 000 000		88.0	36.0	38.0	n.d.	n.d.
EDF UNITE DE PRODUCTION THERMIQUE DU HAVRE	76067 Le Havre	3150 000 000		84.0	27.0	n.d.	n.d.	n.d.
SNET - Centrale de Lucy	71300 Montceau-les-Mines			21.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SNET - Centrale de Provence	13590 Meyreuil			n.d.	43.0	11.0	n.d.	n.d.
SNET - Centrale Emile Huchet	57500 Saint-Avoid	3220 000 000		122	21.0	n.d.	n.d.	n.d.
SNET - SODELIF	57500 Saint-Avoid	678 000 000		103	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Unité de production CORDEMAIS	44360 Cordemais			156	13.0	22.0	n.d.	n.d.
<b>SOMME</b>				<b>738.1</b>				

## Annexe 12 : Statistiques nationales des émissions de mercure du ciment et de la chaux

Mercure Kg/an dans l'air

			2005	2004	2003	2002	2001
Carrières et fours à chaux de Dugny	55100 Dugny-sur-Meuse	Industries minérales	n.d.	15.1	n.d.	n.d.	n.d.
Ciments CALCIA	17210 Bussac-Forêt	Industries minérales	10.6	38.0	19.0	n.d.	n.d.
CIMENTS CALCIA	30302 Beaucaire	Industries minérales	16.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CIMENTS CALCIA - Usine de COUVROT	51301 Vitry-le-François	Industries minérales	52.0	10.6	n.d.	n.d.	n.d.
Ciments Calcia - Usine de Gargenville	78440 Gargenville	Industries minérales	11.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
HOLCIM France - Cimenterie de Lumbres	62380 Lumbres	Industries minérales	42.0	36.0	35.1	n.d.	n.d.
Holcim (France) - Usine d'Heming	57830 Héming	Industries minérales	11.6	44.9	14.3	n.d.	n.d.
Holcim - Usine de Dannes	62187 Dannes	Industries minérales	n.d.	n.d.	10.9	n.d.	n.d.
Lafarge Ciments	53410 Saint-Pierre-la-Cour	Industries minérales	1				
LAFARGE CIMENTS - Usine de Martres	31220 Martres-Tolosane	Industries minérales	96.4	272	88.0	n.d.	n.d.
Lafarge Ciments Usine du Havre Saint Vigor	76065 Le Havre	Industries minérales	n.d.	55.1	11.1	n.d.	n.d.
LAFARGE CIMENTS - USINE Du TEIL	07407 Le Teil	Industries minérales	18.5	23.8	n.d.	n.d.	n.d.
SAINT GOBAIN DESJONQUERES	76470 Le Tréport	Industries minérales	11.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Usine d'Airvault	79600 Airvault	Industries minérales	10.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Usine de Montalieu	38390 Montalieu-Vercieu	Industries minérales	n.d.	12.0	n.d.	n.d.	n.d.
Usine de Xeuilley	54990 Xeuilley	Industries minérales	24.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Verrerie du Languedoc	30310 Vergèze	Industries minérales	13.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
VICAT Usine de Créchy	03150 Créchy	Industries minérales	n.d.	15.9	16.0	n.d.	n.d.
			14.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

## **Annexe 13 : Identification des secteurs de l'industrie chimique et para-chimique producteurs de déchets mercuriels**

Afin de dresser un inventaire aussi exhaustif que possible des sites ayant une activité industrielle dans le domaine de la **chimie et de la parachimie** et présentant un risque de pollution par le mercure et ses composés, nous avons consulté le Registre Français des Emissions Polluantes, accessible par le réseau Internet.

### ***Inventaire des émissions de mercure (iREP, Répertoire du Registre français des émissions polluantes)***

Une première interrogation sur les émissions de « mercure et ses composés » nous donne la réponse figurant dans les tableaux 7 (pour 2005) et 8 (pour 2004), les résultats pour 2006 n'étant pas encore disponibles

Une première analyse rapide permet de faire les constats suivants, pour les quatre émissions considérées et les sites appartenant au secteur chimie et parachimie (31 sites en 2005) :

- Emission dans le sol : pas de valeur disponible
- Emission indirecte dans l'eau : valeur négligeable par rapport aux suivantes (moins de 0.5% du total)
- Emission directe dans l'eau : elle représente environ 15% de l'ensemble (17.5% en 2005 et 13.5 % en 2004)
- Rejet dans l'air : c'est de loin le plus important, environ 85% (82% en 2005 et 86 % en 2004)

Les rejets sont plus importants en 2005 qu'en 2004, mais il faut remarquer que 31 sites sont concernés en 2005 contre 26 en 2004.

Polluant : Mercure et ses composés (Hg)

Activités : Chimie et parachimie

LISTE DES ETABLISSEMENTS (31) Emissions de l'année 2005 pour le polluant :  **Mercure et ses composés (Hg) en kg/an**

ETABLISSEMENT	LOCALISATION	ACTIVITE PRINCIPALE	EMISSION DIRECTE DANS L'EAU	EMISSION INDIRECTE DANS L'EAU	REJET DANS L'AIR	REJET DANS LE SOL
Albemarle PPC	68802 Thann	Chimie et parachimie	24.0	n.d.	113	n.d.
AREVA NC MIRAMAS	13148 Miramas	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	13.3	n.d.
ARKEMA	38560 Jarrie	Chimie et parachimie	34.0	n.d.	64.2	n.d.
ARKEMA	04600 Château-Arnoux-Saint-Auban	Chimie et parachimie	11.3	n.d.	276	n.d.
ARKEMA	13500 Martigues	Chimie et parachimie	22.0	n.d.	140	n.d.
ARKEMA Pierre-Bénite	69491 Pierre-Bénite	Chimie et parachimie	2.00	n.d.	n.d.	n.d.
Astra Zeneca Monts	37260 Monts	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ASTRAZENECA REIMS	51689 Reims	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BAYER SANTE FAMILIALE	74240 Gaillard	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CARDINAL HEALTH FRANCE (ex LCO SANTE)	95520 Osny	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
COGNIS FRANCE usine d'ESTARAC	31360 Boussens	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dow France SAS Erstein	67150 Erstein	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
FAMAR FRANCE	45072 Orléans	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Huntsman Surface Sciences France SAS - Site de Saint Mihiel	55300 Saint-Mihiel	Chimie et parachimie	44.0	n.d.	n.d.	n.d.
Laboratoires SERVIER Industrie	45520 Gidy	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LILLY France	67640 Fegersheim	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MEDA MANUFACTURING (ex VIATRIS MANUFACTURING, ex SARGET)	33704 Mérignac	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MERIAL	31057 Toulouse	Chimie et parachimie	n.d.	5.20	n.d.	n.d.
NAPHTACHIMIE	13117 Martigues	Chimie et parachimie	5.20	n.d.	69.2	n.d.
PCAS Usine de Couterne	61410 Couterne	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	11.2	n.d.
Pfizer PGM	49007 Angers	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Produits Chimiques de Loos	59374 Loos	Chimie et parachimie	8.96	n.d.	n.d.	n.d.
RANGER France	41300 Theillay	Chimie et parachimie	32.0	n.d.	n.d.	n.d.
RHODIA Opérations	38556 Saint-Maurice-l'Exil	Chimie et parachimie	10.0	n.d.	n.d.	n.d.
Saint Gobain Emballage usine de Chalon sur Saône	71100 Chalon-sur-Saône	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	16.0	n.d.
SANOPI PASTEUR Campus Mérieux	69280 Marcy-l'Étoile	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SANOPI WINTHROP INDUSTRIE	21800 Quetigny	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SOLVAY ELECTROLYSE FRANCE	39500 Tavaux	Chimie et parachimie	14.0	n.d.	191	n.d.
SPCH	80131 Harbonnières	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	23.4	n.d.
SPM UCB - USINE CHIMIQUE DE BERRE	13130 Berre-l'Étang	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	30.0	n.d.
USINE CHIMIQUE DE L'AUBETTE	13130 Berre-l'Étang	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	26.0	n.d.
TOTAL			207	5	973	0

Tableau 7 : Emissions de mercure des industries de la chimie et de la para-chimie enregistrées en France en 2005

Polluant : Mercure et ses composés (Hg)

Activités : Chimie et parachimie

LISTE DES ETABLISSEMENTS Emissions de l'année 2004 pour le polluant : **Mercurure et ses composés (Hg)** en kg/an

ETABLISSEMENT	LOCALISATION	ACTIVITE PRINCIPALE	EMISSION	EMISSION	REJET	REJET
			DIRECTE DANS L'EAU	INDIRECTE DANS L'EAU	DANS L'AIR	DANS LE SOL
Albemarle PPC	68802 Thann	Chimie et parachimie	28.0	n.d.	106	n.d.
ARKEMA	38560 Jarrie	Chimie et parachimie	25.0	n.d.	66.5	n.d.
ARKEMA	04600 Château-Arnoux-Saint-Auban	Chimie et parachimie	22.0	n.d.	216	n.d.
ARKEMA	13500 Martigues	Chimie et parachimie	21.0	n.d.	118	n.d.
ARKEMA Pierre-Bénite	69491 Pierre-Bénite	Chimie et parachimie	2.50	n.d.	n.d.	n.d.
AstraZeneca Monts	37260 Monts	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dow France SAS Erstein	67150 Erstein	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
FAMAR FRANCE	45072 Orléans	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LILLY France	67640 Fegersheim	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MERIAL	31057 Toulouse	Chimie et parachimie	n.d.	4.10	n.d.	n.d.
M F P M - BLAVOZY	43700 Blavozy	Chimie et parachimie	4.00	n.d.	n.d.	n.d.
NAPHTACHIMIE	13117 Martigues	Chimie et parachimie	5.50	n.d.	12.0	n.d.
NOVACARB - Usine de La Madeleine	54410 Laneuveville-devant-Nancy	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	24.0	n.d.
Pfizer PGM	49007 Angers	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Produits Chimiques de Loos	59374 Loos	Chimie et parachimie	8.50	n.d.	n.d.	n.d.
RHODIA INTERMEDIAIRES	59871 Saint-André-lez-Lille	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	20.0	n.d.
RHODIA Opérations	38556 Saint-Maurice-l'Exil	Chimie et parachimie	10.0	n.d.	n.d.	n.d.
Saint Gobain Emballage usine de Chalon sur Saône	71100 Chalon-sur-Saône	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	17.0	n.d.
SANOFI PASTEUR Campus Mérieux	69280 Marcy-l'Étoile	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SANOFI WINTHROP INDUSTRIE	21800 Quetigny	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SOLVAY CARBONATE France usine de Dombasle	54110 Dombasle-sur-Meurthe	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	24.0	n.d.
SOLVAY ELECTROLYSE FRANCE	39500 Tavaux	Chimie et parachimie	11.0	n.d.	181	n.d.
SPCH	80131 Harbonnières	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	25.7	n.d.
SPM UCB - USINE CHIMIQUE DE BERRE	13130 Berre-l'Étang	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	30.0	n.d.
USINE AMIENS NORD (GOODYEAR)	80084 Amiens	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
USINE CHIMIQUE DE L'AUBETTE	13130 Berre-l'Étang	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	26.0	n.d.
TOTAL			138	4	866	0

Tableau 8 : Emissions de mercure des industries de la chimie et de la para-chimie enregistrées en France en 2004



Déchets : Déchets contenant du mercure  
06 04 04

Activités : Chimie et parachimie

<u>ETABLISSEMENT</u>	<u>LOCALISATION</u>	<u>ACTIVITE PRINCIPALE</u>	<u>2005</u>	<u>2004</u>	<u>2003</u>	<u>2002</u>	<u>2001</u>
<u>ARKEMA</u>	<u>04600 Château-Arnoux-Saint-Auban</u>	Chimie et parachimie	n.d.	536	n.d.	n.d.	n.d.
<u>GRANDE PAROISSE Usine de ROUEN</u>	<u>76121 Le Grand-Quevilly</u>	Chimie et parachimie	n.d.	0.620	n.d.	n.d.	n.d.
<u>Laboratoire Monique REMY</u>	<u>06310 Grasse</u>	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	0.006	n.d.	n.d.
<u>NUFARM S.A.S.</u>	<u>27600 Gaillon</u>	Chimie et parachimie	n.d.	0.006	n.d.	n.d.	n.d.
<u>Produits Chimiques de Loos</u>	<u>59374 Loos</u>	Chimie et parachimie	n.d.	9.90	n.d.	n.d.	n.d.
<u>SOFERTI</u>	<u>44610 Indre</u>	Chimie et parachimie	n.d.	0.040	n.d.	n.d.	n.d.
<u>SOLVAY ELECTROLYSE FRANCE</u>	<u>39500 Tavaux</u>	Chimie et parachimie	n.d.	82.6	n.d.	n.d.	n.d.
<u>SPCH</u>	<u>80131 Harbonnières</u>	Chimie et parachimie	n.d.	3.96	n.d.	n.d.	n.d.
<u>SYNGENTA PRODUCTION FRANCE SAS</u>	<u>30670 Aigues-Vives</u>	Chimie et parachimie	n.d.	n.d.	0.184	n.d.	n.d.
<b>TOTAL</b>			0.000	633	0.190	0.000	0.000

Tableau 9 : Production de déchets contenant du mercure par les industries de la chimie et de la para-chimie enregistrées en France

### **Principaux contributeurs**

En poursuivant l'analyse des données figurant dans les tableaux 7, 8 et 9, nous avons recherché les principaux contributeurs.

#### **Rejet dans l'air**

6 sites utilisant une technologie d'électrolyse sur cathode de mercure pour la production de chlore et de soude (ou potasse) totalisent à eux seuls 82 à 83% des rejets dans l'air du secteur. Ce sont les sites suivants :

<b>Site</b>	<b>Kg/an, en 2005</b>	<b>Kg/an, en 2004</b>
PPC	113	106
Arkema / Saint Auban	276	216
Arkema / Jarrie	64.2	66.5
Arkema / Martigues (Lavéra)	140	118
Solvay	191	181
SPCH	23.4	25.7
<b>Somme</b>	<b>807.6</b>	<b>713.2</b>

Seul le site de produits chimiques Tessenderlo de Loos utilisant cette technologie n'a semble-t-il pas déclaré de rejet dans l'air. Nous n'en connaissons pas la raison.

Les sites suivants totalisent le complément et représentent environ 18% des rejets dans l'air.

Site	Kg/an, en 2005	Kg/an, en 2004
Areva	13.3	
Naphtachimie	69.2	12
PCAS	11.2	
Saint Gobain	16	17
SPM UCB	30	30
Usine chimique de l'Aubette	26	26
Novacarb		24
Rhodia		20
Solvay carbonate		24
<b>Somme</b>	<b>165.7</b>	<b>153</b>

#### Rejet dans l'eau (direct)

Les sites producteurs de chlore, signalés précédemment totalisent environ 115 kg par an en 2005 et en 2004, soit 55% du total 2005 et 84 % du total 2004.

Site	Kg/an en 2005	Kg/an en 2004
PPC	24	28
Arkema / Saint Auban	11.3	22
Arkema / Jarrie	34	25
Arkema / Martigues ( Lavéra )	22	21
Solvay	14	11
SPCH	n.d.	n.d.
Tessengerlo (Loos)	8.5	8.5
<b>Somme</b>	<b>113.8</b>	<b>115.5</b>

Six autres sites totalisent le complément, en particulier Hunstman Surface Science et Ranger qui représentent 37% des rejets en 2005. Ces deux sites non pris en compte en 2004 représentent pratiquement l'écart entre 2004 et 2005 :

Site	Kg/an en 2005	Kg/an en 2004
Arkema / Pierre bénite	2	2.5
Hunstsman	44	
Naphtachimie	5.2	5.5
Ranger	32	
Rhodia	10	10
MFPM		4
<b>Somme</b>	<b>93.2</b>	<b>22</b>

#### Déchets contenant du mercure

Là encore (voir tableau 9) les sociétés chlorières représentent la presque totalité (plus de 99%) des déchets du type 06 04 04\*, mais paradoxalement, elles ne sont pas toutes représentées.

#### Conclusions

Nous pouvons donc considérer que les sites utilisant une technologie d'électrolyse sur cathode de mercure sont globalement les principaux contributeurs d'émissions dans l'eau, de rejet dans l'air de mercure, et de déchets mercuriels du secteur chimie et parachimie.

### **Les émissions de mercure dans les déchets de l'industrie chimique hors production de chlore**

Vu la taille de leur contribution, nous ne prendrons pas en compte ce sujet en détail

### **Les émissions de mercure dans les déchets de l'industrie de la production de chlore**

Les sites qui étaient au nombre de 7 en France en 2005 sont maintenant au nombre de 6, car l'usine d'Arkema / Saint Auban a été arrêtée en 2006.

#### **Approche par les émissions**

##### **Les émissions polluantes**

Nous présentons dans le tableau 10, l'ensemble des données disponibles dans le registre français des émissions polluantes pour les années 2001 à 2005 et concernant les rejets de mercure dans l'eau et dans l'air, mais aussi dans les résidus (quel que soit leur devenir)

<b>EMISSION DE MERCURE</b>	<b>En Kg/an</b>		2005	2004	2003	2002	2001
SOLVAY ELECTROLYSE FRANCE	39500 Tavaux	Emission dans l'air	191	181	n.d.	n.d.	n.d.
		Emission dans l'eau	14.0	11.0	n.d.	n.d.	n.d.
		Déchet	n.d.	8150	n.d.	n.d.	n.d.
P.P.C.	68802 Thann	Emission dans l'air	113	106	n.d.	n.d.	n.d.
		Emission dans l'eau	24	28	n.d.	n.d.	n.d.
		Déchet	10200	7270	n.d.	n.d.	n.d.
PRODUITS CHIMIQUES DE LOOS	59374 Loos	Emission dans l'air	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		Emission dans l'eau	8.96	8.50	2.40	n.d.	n.d.
		Déchet	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SPCH	80131 Harbonnières	Emission dans l'air	23.4	25.7	27.0	n.d.	n.d.
		Emission dans l'eau	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		Déchet	1.78	11.2	13.4	n.d.	n.d.
ARKEMA	04600 Saint Auban	Emission dans l'air	276	216	232	n.d.	n.d.
		Emission dans l'eau	11.3	22.0	23.0	n.d.	n.d.
		Déchet	120	208	146	n.d.	n.d.
ARKEMA	13500 Martigues	Emission dans l'air	140	118	142	n.d.	n.d.
		Emission dans l'eau	22.0	21.0	30.0	n.d.	n.d.
		Déchet	n.d.	15.0	n.d.	n.d.	n.d.
ARKEMA	38560 Jarrie	Emission dans l'air	64.2	66.5	88.3	n.d.	n.d.
		Emission dans l'eau	34.0	25.0	33.0	n.d.	n.d.
		Déchet	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

**Tableau 10 : Emissions de mercure par les industries de la production de chlore enregistrées en France**

On retrouve bien sur les chiffres d'émission dans l'air et dans l'eau des tableaux 7 et 8 ; Globalement cette technologie émet par an 800 kg de Hg dans l'air et 114 kg dans l'eau.

En ce qui concerne les déchets, les statistiques ne démarrent qu'en 2004 et on constate des quantités importantes de mercure de l'ordre de 10 à 15 tonnes émises sous forme de déchets

EMISSION DE MERCURE	En Kg/an		2005	2004	2003	2002	2001
SOLVAY ELECTROLYSE FRANCE	39500 Tavaux	Déchet	n.d.	8150	n.d.	n.d.	n.d.
P.P.C.	68802 Thann	Déchet	10200	7270	n.d.	n.d.	n.d.
PRODUITS CHIMIQUES DE LOOS	59374 Loos	Déchet	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SPCH	80131 Harbonnières	Déchet	1.78	11.2	13.4	n.d.	n.d.
ARKEMA	04600 Saint Auban	Déchet	120	208	146	n.d.	n.d.
ARKEMA	13500 Martigues	Déchet	n.d.	15.0	n.d.	n.d.	n.d.
ARKEMA	38560 Jarrie	Déchet	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
			10321	15654	159		

Tableau 10bis : Emissions de mercure par les déchets des industries de la production de chlore enregistrées en France

→ C'est principalement du fait de Solvay et de PPC.

### Déchets contenant du mercure et provenant du secteur chlorier

Il est possible d'interroger le Registre Français des Emissions Polluantes (RFEP) avec pour donnée d'entrée la nature du déchet et / ou la filière d'élimination du déchet.

Il existe un nombre restreint de déchets comportant explicitement du mercure, Pour les déchets de l'industrie chimique minérale, on trouve les deux déchets suivants :

06 04 04\* : déchets contenant du mercure

06 07 03\* : Boues de sulfate de baryum contenant du mercure

Une interrogation du registre pour ces deux déchets et en se limitant au secteur chimie et parachimie donne les résultats figurant dans les tableaux 11 et 12

Déchets : Déchets contenant du mercure  
06 04 04\*

Activités : Chimie et parachimie

LISTE DES ÉTABLISSEMENTS                      Quantité produite de Déchets contenant du mercure en t/an

<u>ETABLISSEMENT</u>	<u>LOCALISATION</u>	<u>ACTIVITÉ PRINCIPALE</u>	<u>2005</u>	<u>2004</u>	<u>2003</u>	<u>2002</u>	<u>2001</u>
ARKEMA	04600 Château-Arnoux-Saint-Auban	Chimie et parachimie	n.d.	536	n.d.	n.d.	n.d.
Produits Chimiques de Loos	59374 Loos	Chimie et parachimie	n.d.	9.90	n.d.	n.d.	n.d.
SOLVAY ELECTROLYSE FRANCE	39500 Tavaux	Chimie et parachimie	n.d.	82.6	n.d.	n.d.	n.d.
SPCH	80131 Harbonnières	Chimie et parachimie	n.d.	3.96	n.d.	n.d.	n.d.
		<b>TOTAL</b>	0.000	633	0.190	0.000	0.000

Tableau 11 : Production de déchets contenant du mercure par les industries de la production de chlore enregistrée en France

→ Paradoxalement la quantité de déchet produite sous la référence 060404 déchets contenant du mercure est faible.

→ On enregistre des déclarations qu'en 2004, où on totalise 633 t de déchets produits, par quatre des usines et notamment Saint Auban et Tavaux.

**Déchets : Boues de sulfate de baryum contenant du mercure  
06 07 03\***

LISTE DES ÉTABLISSEMENTS		Quantité produite de Boues de sulfate de baryum contenant du mercure en t/an					
ÉTABLISSEMENT	LOCALISATION	ACTIVITÉ PRINCIPALE	2005	2004	2003	2002	2001
ARKEMA	38560 Jarrie	Chimie et parachimie	n.d.	1040	n.d.	n.d.	n.d.
<b>TOTAL</b>			0.000	1040	0.000	0.000	0.000

Tableau 12 : Production de boues de sulfate de baryum contenant du mercure par les industries de la production de chlore enregistrées en France

Il n'y a plus lieu pratiquement de prendre en compte le déchet de sulfate de baryum, car selon Arkema, que nous avons contacté, le procédé d'élimination des sulfates de la saumure et générant ce déchet à l'usine de Jarrie est en cours d'abandon pour être remplacé par un autre.

→ Reste donc le déchet contenant du mercure, 06 04 04\*. Il serait généré dans 4 sites du secteur. Si l'on considère les chiffres 2004, les deux sites de Saint Auban (Arkema) et Tavaux (Solvay) à eux seuls représentent près de 98% du déchet 06 04 04\* produit par le secteur.

→ Ces grosses quantités de déchets correspondent de toute évidence à des rejets exceptionnels (remédiations ou entretien), dans ces deux usines.

→ Il est probable que d'autres déchets, ne contenant pas explicitement le mot mercure, en contiennent des quantités significatives.

### Analyse plus fine des déchets

A partir des données figurant dans le RPEP, nous avons établi le tableau 13, qui donne, pour les 7 sites utilisant la technologie d'électrolyse à cathode de mercure, l'inventaire des divers déchets destinés à la filière mise en décharge. On y retrouve les deux déchets précités, mais également d'autres déchets, et on peut s'interroger sur la possible présence de mercure dans ces déchets et comparer sa teneur aux seuils d'admission en décharge.

DECHETS POUR LA FILIERE MISE EN DECHARGE (en t/an)			2005	2004	2003	2002.	2001
SOLVAY ELECTROLYSE FRANCE	39500 Tavaux	06 04 04* déchets contenant du mercure	n.d.	82.6	n.d.	n.d.	n.d.
		06 07 02* déchets de charbon actif utilisé pour la production de chlore	n.d.	18.1	n.d.	n.d.	n.d.
		07 01 09* gâteaux de filtration et absorbants usés halogénés	n.d.	4.25	n.d.	n.d.	n.d.
		17 06 05* matériaux de construction contenant de l'amiante	n.d.	1.34	n.d.	n.d.	n.d.
		17 06 01* matériaux d'isolation contenant de l'amiante	n.d.	9.87	n.d.	n.d.	n.d.
P.P.C.	68802 Thann	06 05 02* boues provenant du traitement in situ des effluents contenant des substances dangereuses	n.d.	214	n.d.	n.d.	n.d.
		17 06 05* matériaux de construction contenant de l'amiante	n.d.	2.94	n.d.	n.d.	n.d.
PRODUITS CHIMIQUES DE LOOS	59374 Loos	06 05 02* boues provenant du traitement in situ des effluents contenant des substances dangereuses	n.d.	2760	n.d.	n.d.	n.d.
SPCH	80131 Harbonnières	06 05 02* boues provenant du traitement in situ des effluents contenant des substances dangereuses	n.d.	130	212	n.d.	n.d.
		06 13 02* charbon actif usé (sauf rubrique 06 07 02*)	n.d.	6.26	12.4	n.d.	n.d.
ARKEMA	04600 Saint Auban	06 04 04* déchets contenant du mercure	n.d.	503	n.d.	n.d.	n.d.
	13500 Martigues	06 07 01* boues à base d'amiante	n.d.	n.d.	14.8	n.d.	n.d.
		06 04 05* déchets contenant d'autres métaux lourds	n.d.	160	99.4	n.d.	n.d.
ARKEMA	38560 Jarrie	06 07 03* boues de sulfate de baryum contenant du mercure	n.d.	1040	n.d.	n.d.	n.d.
		06 04 05* déchets contenant d'autres métaux lourds	n.d.	103	n.d.	n.d.	n.d.
		17 06 05* matériaux de construction contenant de l'amiante	n.d.	5.06	n.d.	n.d.	n.d.

Tableau 13 : Production de déchets destinés à la mise en décharge par les industries de la production de chlore enregistrées en France

De ce tableau on tire le tableau 14 où sont regroupés les déchets par nature

En t/an	ARKEMA Jarrie	ARKEMA Martigues	SPCH	PRODUITS CHIMIQUES DE LOOS	PPC	SOLVAY	Total
06 04 05* déchets contenant d'autres métaux lourds	103	160					263
06 13 02* charbon actif usé			6.26				6.26
06 05 02* boues provenant du traitement in situ des effluents contenant des substances dangereuses			130	2760	214		3104
06 07 02* déchets de charbon actif utilisé pour la production de chlore						18.1	18.1
07 01 09* gâteaux de filtration et absorbants usés halogénés						4.25	4.25
17 06 01* matériaux d'isolation contenant de l'amiante						9.87	9.87
17 06 05* matériaux de construction contenant de l'amiante	5				2.94	1.34	9.28
<b>Somme</b>							<b>3414.75</b>

Tableau 14 : Nature des déchets produits par les industries de la production de chlore, destinés à la mise en décharge et enregistrés en France

On remarque que tous ces déchets pourraient contenir du mercure

Les deux principaux sont

06 04 05* déchets contenant d'autres métaux lourds:	cela concerne Jarrie et Lavera (Martigues)	263 tonnes
06 05 02* boues provenant du traitement in situ des effluents contenant des substances dangereuses	Ce sont des quantités très importantes: cela concerne SPCH, Loos et PPC qui ont effectivement eu des actions importantes. Loos a arrêté une de ces deux cellules et a débuté un processus de désinstallation.	3104 tonnes

On remarque les charbons actifs usés

06 13 02* charbon actif usé	6.26T
06 07 02* déchets de charbon actif utilisé pour la production de chlore:	18.1 t
07 01 09* gâteaux de filtration et absorbants usés halogénés	4.25 t

Enfin viennent les matériaux de construction contenant de l'amiante

17 06 01* matériaux d'isolation contenant de l'amiante
--

17 06 05* matériaux de construction contenant de l'amiante
--

### Conclusions

Cette analyse permet de tirer un certain nombre de conclusions:

- Il reste aujourd'hui 6 sites actifs dans la technologie amalgame, puisque l'atelier mercure du site de Saint Auban a été arrêté en 2006.
- Les émissions dans l'air et dans l'eau sont bien référencées
- Par contre les déchets relevant des traitements qui permettent d'abaisser ces seuils d'émissions sont difficiles à identifier:
  - Les déchets 060404\* varient de 200 kg à 600 tonnes selon les années
  - Les niveaux élevés de certains déchets contenant du mercure tiennent semble-t-il à des actions de caractère exceptionnel (fermeture des cellules mercure à Saint Auban).
  - Les deux usines de Arkema encore actives ne déclarent pas de déchets contenant du mercure. Par contre elles déclarent des déchets "contenant d'autres métaux lourds" en quantité importante.
  - On trouve ainsi (tableau 14) toute une série de déchets qui pourraient se rapporter au traitement des effluents contenant du mercure. En dehors des charbons actifs usés et des déchets contenant de l'amiante on notera surtout:
    - les "06 05 02\* boues provenant du traitement in situ des effluents contenant des substances dangereuses" qui correspondent à environ 3 000 tonnes
    - "06 04 05\* déchets contenant d'autres métaux lourds": cela concerne Jarrie et Lavera (263 tonnes)



### Approche par les bilans

Pour mieux comprendre la quantité de déchets, leur nature et leur composition nous sommes partis des bases du procédé en nous aidant des différents rapports existants sur le sujet.

Dans le rapport de la Commission Européenne sur les meilleures technologies disponibles pour l'industrie Chlore-Soude [24] figurent un certain nombre d'informations qui nous semble utiles pour mieux évaluer l'origine et le devenir des émissions de mercure de cette industrie.

On estime que les ateliers les plus performants émettent, **après traitement des flux**, de 0.2 à 0.5 g Hg par tonne de chlore produit, qui se retrouve dans les effluents, rejets, déchets et produits. C'est du reste le sens du projet d'arrêté modifiant l'arrêté du 2 février 1998 concernant le secteur de l'électrolyse des chlorures alcalins.

Cependant, en 97, la valeur moyenne des émissions dans l'air et l'eau pour l'Europe se situait à 2 g de Hg par tonne de chlore.

### Sorties du procédé

Les principales sorties à considérer sont les suivantes :

- Chlore
- Soude (1128 kg de NaOH 100% par t de chlore) ou potasse (1577 kg / t)
- Hydrogène (28 kg / t de chlore)

### Émissions de mercure

Une énorme quantité de mercure est immobilisée dans les installations de l'Union européenne. Elle était estimée à 12 000 t en 97. La quantité rapportée à la production de chlore est en moyenne de 1.8 kg de mercure par tonne de production annuelle de chlore. En France, cela fait environ 1500 t.

Bien que ce mercure soit en principe totalement recyclé, il existe des pertes sous forme d'émissions dans l'air, dans l'eau, dans des déchets variés et dans les produits, la soude et l'hydrogène. On considère qu'il n'y a pas de perte dans le chlore.

#### ➤ Bilan mercure

Du rapport considéré [24], pages 35 et 47, nous avons extrait les données figurant dans le tableau suivant :

	Nature	Valeur en g Hg / t de Cl <sub>2</sub>
1	Consommation de mercure	2.6 – 10.9
2	Emission dans l'air	0.2 – 2.1
3	Emission dans l'eau	0.01 – 0.65
4	Emission dans les déchets	0 - 84
5	Pertes dans les produits (1)	0.01 – 0.93

(1) = soude (ou potasse) et hydrogène, négligeable dans le chlore

Les valeurs en ligne 2 et 3 sont à comparer aux valeurs limites applicables et en projet en France et rapportées à la capacité annuelle de production de chlore

Emission dans l'air : 1.5 g Hg par t de Cl<sub>2</sub> puis 1.2 g Hg / t de Cl<sub>2</sub> à partir de 2010 (projet d'arrêté)

Emission dans l'eau : 0.3 g Hg / t de Cl<sub>2</sub>, en sortie d'atelier et 0.6 g Hg / t de Cl<sub>2</sub> en limite de site (projet d'arrêté).

Rappelons aussi l'interdiction d'exploiter à partir de décembre 2019.

Nous allons examiner plus en détail l'origine de ces trois émissions

### ➤ Emission dans l'air

Cette émission est constituée de mercure (0) à l'état vapeur.

La principale source est la ventilation des salles d'électrolyse (réf. . 2 p. 40). La teneur en Hg est comprise entre 2 à 20 microgramme / Nm<sup>3</sup> et le débit d'air entre 20000 et 120000 Nm<sup>3</sup>/tonne de chlore.

→ Les installations les plus performantes peuvent ainsi rejeter environ 0.2 g Hg / tonne de chlore, alors que les moins performantes peuvent rejeter jusqu'à près de 2 g/ t de Chlore.

Les flux gazeux du au procédé (hors chlore et hydrogène) sont généralement canalisés en vue d'un traitement, soit lavage par une solution (hypochlorite, saumure chlorée ou formation de calomel), soit par un charbon actif sulfuré.

Le rejet est alors faible.

→ Les valeurs admises, selon l'efficacité du traitement sont comprises entre 0.01 et 1 g Hg / tonne de chlore.

→ Le mercure (0) contenu dans la soude (2.5 à 25 mg/l) peut être émis dans l'air, mais en général, la soude est traitée par du charbon actif et sa teneur en Hg chute considérablement (0.005 à 0.15 mg/l).

→ L'hydrogène produit à la décomposition de l'amalgame est riche en mercure. Une partie du mercure contenu est récupéré (et recyclé) par condensation à 20°C et même parfois 5°C.

La teneur peut encore être abaissée si la condensation est suivie d'un traitement chimique, avec CuO ou un charbon sulfuré.

De l'hydrogène pauvre (plus dilué) est produit lors des opérations de lavage du mercure. Il est alors traité par un procédé chimique (traitement par du chlore pour former du calomel, puis dissolution de ce dernier sous forme de chlorure mercurique) qui permet le recyclage du mercure vers l'électrolyse. Le traitement peut également se faire par du charbon actif.

En résumé,

Il y a trois sources d'émission de mercure dans l'ordre décroissant

- Ventilation des salles
- Due au procédé
- L'hydrogène

La réduction des rejets de mercure dans l'air se fait

- soit par des techniques permettant son recyclage,
- soit par un traitement générant un résidu, principalement un charbon actif ou un composé contenant du cuivre.

### ➤ Emission dans l'eau

La saumure appauvrie (sortie électrolyse) contient du mercure, pour l'essentiel recyclé, mais la purge réalisée sur la boucle de saumure doit subir un traitement pour éliminer le mercure avant son rejet dans l'environnement.

La plupart des eaux de procédé, lorsque le bilan eau le permet sont recyclées afin d'éviter le rejet de mercure dans l'environnement.

Les eaux de pluie et de nettoyage des installations sont généralement collectées pour subir un traitement dans la station de traitement des effluents.

Dans cette station, le mercure serait éliminé par précipitation au moyen de sulfure.

### ➤ Déchets solides

Des déchets solides, contenant du mercure, se forment en divers points du procédé, comme signalé précédemment. Ils sont de deux types :

- Les déchets issus en continu du procédé.
- Les déchets récupérés lors d'opérations de nettoyage / entretien des équipements

#### ○ Origine, nature et destination des déchets

Leur localisation est indiquée dans le schéma bloc suivant [24] :

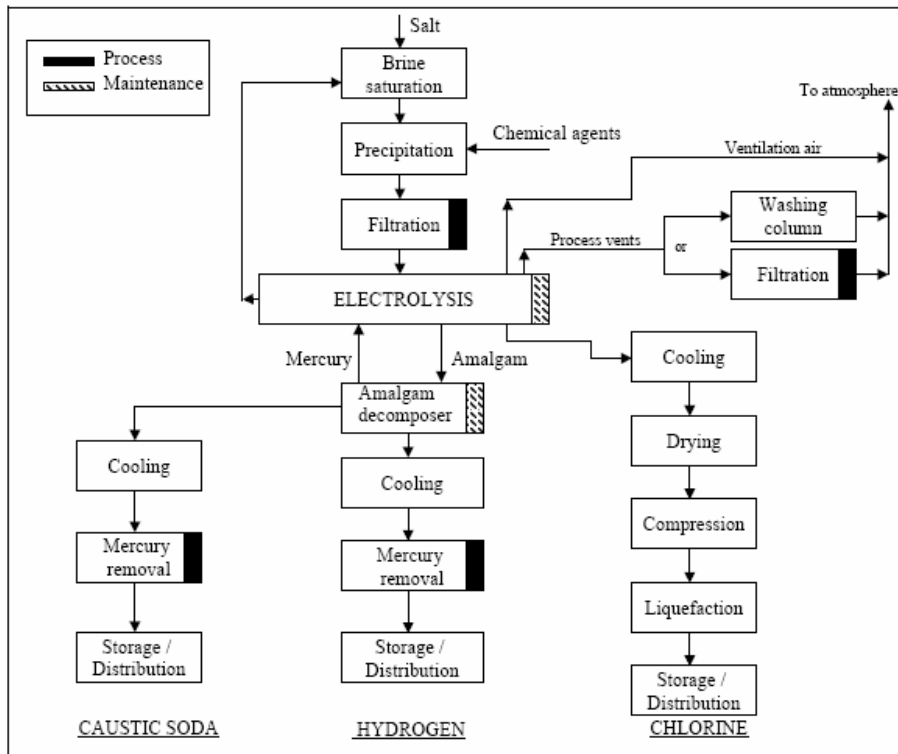


Figure 3.1: Solid waste sources in the mercury process  
[Euro Chlor]

Déchets issus du procédé : ils sont pour l'essentiel issus des opérations suivantes :

- Elimination du mercure présent dans la soude
- Elimination du mercure présent dans l'hydrogène
- Purification de la saumure avant électrolyse par précipitation et filtration
- Lavage avec réaction chimique et filtration des flux gazeux (autres qu'hydrogène et chlore) issus du procédé

Déchets issus de l'entretien :

- Des cellules d'électrolyse
- Des décomposeurs d'amalgame

→ L'élimination du mercure présent dans la soude (ou potasse) et dans l'hydrogène se fait en général au moyen de charbon actif, comme signalé précédemment au paragraphe 14222

→ La saumure, qui constitue une boucle allant de la dissolution du sel à l'électrolyse, puis revenant à la dissolution du sel peut subir un traitement de précipitation et filtration qui conduit à un résidu minéral. L'un de ces procédés, utilisé jusqu'en 2006 à Jarrie, consistait à précipiter au moyen de chlorure de baryum les sulfates présents. Il existe d'autres procédés pour lesquels nous n'avons pas d'information.

Il est également indiqué (réf. 2 p. 14), que le mercure, après décomposition, et avant recyclage, est lavé pour éliminer « un beurre de mercure » constitué de mercure majoritairement et d'impuretés

Tous ces traitements sont générateurs de déchets plus ou moins riches en mercure.

### o Quantification globale

Tentons de mieux les quantifier, à partir des données figurant en page 46 du rapport (2) (valeurs relatives à l'usine Akzo Nobel, unité de 100 000t/an de Chlore). Voir tableau 15.

Type de déchet	t / an	Teneur Hg avant traitement	Traitement	Teneur Hg finale (mg/kg)	Total Hg initial en t	Total Hg final en g
Boues provenant de la saumure	12-20	50-150 mg/kg	Décharge après stabilisation		0.0005-0.003	
Boues de traitement des eaux usées	30-40	15-30 g/kg	Distillation puis décharge après stabilisation	<10	0.45-1.2	300-400
Boues de charbon actif	2	150-300 g/kg	Distillation puis décharge après stabilisation	20-200	0.3-0.6	40-400
Graphite des décomposeurs	2	15-30 g/kg	Distillation puis décharge après stabilisation	20-200	0.03-0.06	40-400
Revêtements caoutchouc	0.5		Lavage acide puis incinération	300		150
Pièces d'équipement en acier ou fer	?		Lavage acide puis vente	<5		
Béton et autres matériaux de construction	5		Décharge pour déchets dangereux	si > 5		
			Autre décharge	si < 5		
<b>Somme</b>	<b>51.5-69.5</b>				<b>0.78-1.86</b>	<b>530-1350</b>

Tableau 15 : Caractéristiques des déchets produits par l'usine suédoise AKZO NOBEL – Bohus (données 1998-99)

Le caoutchouc après traitement est incinéré. Il libère du mercure au lavage et à l'incinération.

Mais le rapport reste très discret sur la teneur initiale en mercure.

Les déchets de matériaux de construction sont mis en décharge (déchet dangereux ou non, selon la teneur en mercure)

Tous les autres déchets, après traitement, sont admis en décharge sauf les pièces métalliques qui peuvent être recyclées si la teneur en Hg est inférieure à 5 mg/kg.

Les boues de traitement des saumures sont mises en décharge après "stabilisation" (50 à 150 mg/kg)

Les trois autres déchets, boues issues du traitement des effluents, boues de charbon actif et carbone, présentant une teneur en mercure beaucoup plus élevée, 15 à 300 g/kg subissent une distillation permettant d'éliminer et récupérer plus de 99% du mercure contenu, le résidu final contenant entre <10 et 200 mg/kg est alors mis en décharge

Dans le cas de l'usine Akzo Nobel,

L'émission de Hg dans les déchets représente **780 à 1860 kg de mercure par an (disons 1000kg)** pour 100000 t de Chlore.

→ Cela fait environ 10g de Hg/t chlore (de l'ordre de 0.5% du Hg dans les cellules)

**Après distillation**, il resterait dans les déchets de l'ordre de **530 à 1350 g de Hg par an**. Si on prend en moyenne 1000 g de Hg par an, c'est-à-dire

→ Cela fait environ **10mg de Hg/t de chlore**.

→ Cela veut dire qu'il a été distillé pratiquement 1 t de Hg par an ou 10g/t Chlore (Soit 0.1%)

**Ces déchets**, après stabilisation, sont mis en décharge.

Cela représente pour 100000 t de Chlore environ 50 t de déchets

→ **Soit 0.5 kg par tonne de chlore**

→ avec **une teneur moyenne de 20 mg/kg** (10 à 200 mg/kg)

→ Au global, en France, cela ferait une quantité totale de déchets de 400 t contenant 8 kg de mercure

En fait la réalité est autre :

Aujourd'hui, d'après les tableaux 7 et 8 on est plutôt à des niveaux d'émission :

- Dans l'air de 1 g de Hg par tonne de Chlore (800 kg pour une production de 800 000 t)
- Dans l'eau de 0.14 g Hg par tonne de Chlore (114 kg pour une production de 800 000 t)

Le projet d'arrêté ICPE va vers des limites d'émission

- dans l'air : 1.5 g Hg par t de Cl<sub>2</sub> puis 1.2 g Hg / t de Cl<sub>2</sub> à partir de 2010

- dans l'eau : 0.3 g Hg / t de Cl<sub>2</sub>, en sortie d'atelier et 0.6 g Hg / t de Cl<sub>2</sub> en limite de site.

Corrélativement, s'il y a une émission de 10 g de Hg par tonne de Chlore, il faut en piéger un maximum pour deux raisons

- La première qui est de compenser la perte de mercure au mieux. Ceci est l'objet d'un grand débat dans le monde du Chlore. Car les chloriers savent très bien de combien ils doivent compléter le mercure, mais il est difficile de faire la part de ce qui va en déchet et de ce qui est piégé dans l'installation.
- La seconde étant d'avoir le niveau d'émission le plus bas possible. Pour cela il faut des piégeages efficaces

En l'occurrence les taux d'émissions actuels et ceux sur lesquels le Conseil Supérieur des Installations Classées s'apprête à s'engager montre que le taux de piégeage est difficilement supérieur à 80-90%

De même on peut penser que les distillations ne sont pas aussi efficaces que ne laisse dire notre exemple cité par la profession

La quantité de déchets en France devrait se situer entre 400 et 800 t avec des taux de mercure entre 20 et 150 mg/kg. Cela fait entre 8 et 120 kg de mercure par an.

### o Conclusions

On a une vision assez claire des sources d'émissions de mercure dans l'air et dans les liquides, des traitements apportés pour recycler une partie importante du mercure, de la quantité et de concentration en mercure de ces déchets avant et après traitement.

On comprend que le taux de piégeage du Hg dans les différents flux n'est pas de 100%, mais plutôt de 80-90%.

On peut estimer

**La quantité de déchets mercuriels émis en France entre 400 et 800 t avec des taux de mercure entre 20 et 150 mg/kg.**

**Cela fait entre 8 et 120 kg par an de Hg**

Ceci correspond à 0,5 – 1 kg de déchet par tonne de capacité de production de chlore.

### ➤ Nature des déchets

Les déchets courants, issus du procédé et produits en permanence sont listés ci-dessous :

Origine du déchet	Nature Dans le flux initial	Traitement	Nature dans le déchet après traitement	Devenir du déchet
Effluents gazeux issus du procédé et canalisés	Hg (0)	Absorption oxydante	HgCl <sub>2</sub> , Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Recyclage
		Adsorption sur charbon actif sulfuré	HgS	Mise en décharge
Soude (ou potasse)	Hg(0)	Adsorption sur charbon actif	Traitement de Hg(0)	Mise en décharge
Hydrogène	Hg(0)	Condensation	Hg(0)	Recyclage
		Adsorption sur charbon actif	Traitement de Hg(0)	Mise en décharge
		Chlore	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Recyclage
Effluents aqueux issus du procédé et des eaux pluviales et dirigés vers la station de traitement	Hg(0) Hg <sup>2+</sup>	Précipitation par S <sup>2-</sup>	HgS	Mise en décharge
Saumure (lors de son épuration)	Hg <sup>2+</sup>	Coprécipitation (phénomène subi)	Hg <sup>2+</sup> (dans sulfate de Ba par exemple)	Mise en décharge

Tableau 16 : Caractéristiques des déchets mercuriels liés au fonctionnement d'installations de production de chlore par électrolyse à cathode de mercure

Il existe donc une grande variété de déchets issus des installations de production de chlore, du fait de leur quantité ou de leur teneur en mercure.

→ En cas de piégeage sur le charbon actif, le mercure Hg (0) est facile à distiller mais le résidu sur charbon doit être stabilisé

→ En cas de piégeage sur un charbon imprégné de sulfure, ce qui est le cas de Lavéra, il faudra s'informer plus avant sur les conditions de distillation et de stabilisation.

### Démantèlement des installations existantes

Rappelons que ces installations devront être démantelées au plus tard fin 2019

Les exploitants ont anticipé cette obligation: L'installation Arkema de Saint Auban est arrêtée, de même une cellule de Loos (remplacée par une cellule à membrane).

Il reste donc 6 usines en activité.

Les déchets générés au cours du démantèlement d'une installation d'électrolyse à cathode de mercure sont de plusieurs types :

### Mercure utilisé comme cathode

La quantité de mercure immobilisée sous forme de cathode dans l'électrolyseur, ou d'amalgame dans le décomposeur et présente dans les installations représente environ 1.8 kg de Hg par tonne de capacité annuelle de chlore, ce qui pourrait représenter pour la France près de 1500 t de mercure provenant de la désinstallation (tableau 17)

Installation	Capacité annuelle de chlore (tonnes)	Quantité de mercure calculée (1) (tonnes)
PPC (Thann)	72 000	129
Arkema (Jarrie)	170 000	306
Arkema (Lavera)	166 000	298
Arkema (Saint Auban) (2)	184 000	331.2
SPCH . Harbonnières	23 000	40
Solvay (Tavaux)	241 000	434
Tessengerlo (Loos)	18 000	32
<b>Somme</b>	<b>874 000</b>	<b>1570.6</b>

(1) base 1.8 kg Hg / t de capacité annuelle de chlore

(2) arrêté en 2006, en cours de démantèlement

Tableau 17 : Estimation des quantités de mercure immobilisé dans les installations de production de chlore par électrolyse à cathode de mercure en France

Dans la mesure où les autres installations européennes devront également être arrêtées, il devrait y avoir pour l'Europe, avec une capacité annuelle en chlore de plus de 6 000 000 t, environ 12 000 tonnes de mercure ainsi rendu disponible, ce qui sera considérable par rapport aux besoins, d'où la nécessité d'entreposer ce mercure.

Depuis 2001, 1500 t ont été retournées en Espagne à la compagnie Minas de Almadén.

Eurochlor a proposé un accord qui est en court de discussion au niveau européen.

Il n'y a pas d'interdiction d'exportation avant 2011. Le stockage de l'excès de Hg dans les mines de sel serait permanent. Certaines exceptions seraient accordées au regard des directives existantes (par exemple autoriser le mercure à être stocké sous forme liquide); le transport de mercure entre membres de l'Union sera légal.



## Bétons et gravats

Le rapport final 2006 de l'étude "Identification de gisements de déchets industriels non traités ou posant des problèmes de traitement" menée par ALCIMED pour l'ADEME, estime (d'après les éléments transmis par M. Laurent Chateau - ADEME) que le démantèlement d'un bâtiment produit en moyenne 40 000 tonnes de bétons et gravats.

**Le gisement de gravats de démolition potentiellement pollués par le mercure peut être estimé à**

- **240 000 t si on applique l'estimation moyenne d'ALCIMED au nombre de sites de production de chlore par électrolyse à cathode de mercure restant en activité ;**
- **400 000 t si on applique l'estimation moyenne d'ALCIMED au nombre de salles d'électrolyse à cathode de mercure restant en activité.**

Ces gravats contiennent une quantité très variable de mercure selon leur distance par rapport aux émissions. Les valeurs admises se situent entre 10 et 400 mg de Hg / kg de gravats, et selon cette teneur, les gravats pourraient être admis en décharge CET1 ou CET2.

Ils peuvent aussi être soumis à un traitement physicochimique pour abaisser leur teneur en mercure et permettre le stockage en CET2, plutôt que CET1 pour en réduire le coût.

Ces traitements peuvent être les suivants :

- traitement thermique (distillation ou incinération) permettant d'évaporer le mercure (0) puis de le récupérer sous forme de métal liquide.
- Traitement chimique permettant de récupérer le mercure sous forme combinée et beaucoup plus concentré que dans les gravats.

## Sols pollués

Après destruction des bâtiments, on est confronté à la présence dans le sol de mercure provenant d'émissions diffuses ou accidentelles ou de la destruction.

**Si on considère qu'en dehors de sources de pollution des sols très ponctuelles, les plus grandes quantités de sol pollué par le mercure sont présentes au droit des salles d'électrolyse ; la dimension des salles d'électrolyse peut varier de 2 000 à 10 000 m<sup>2</sup> ; le mercure est trouvé le plus souvent dans les 2 premiers mètres de profondeur ; la masse volumique de ces terres (à dominante minérale) est de l'ordre de 2.5 t/m<sup>3</sup>.**

Par conséquent, on peut estimer que chaque site démantelé devra générer **entre 10 000 et 50 000 tonnes de sols pollués**, présentant une teneur moyenne en mercure de l'ordre de 100 g Hg par tonne de terre polluée. En rapportant ces estimations aux dix de salles d'électrolyse en activité on peut estimer le **gisement national de terres polluées par le mercure entre 100 000 et 500 000 tonnes**. On remarquera toutefois que le traitement des terres n'a pas été imposé par l'inspection des installations classées sur les installations démantelées de Saint Auban et de Villers Saint Paul.

Il existe des sociétés spécialisées dans le traitement des sols pollués. Elles possèdent généralement une grosse installation fixe de traitement, mais proposent aussi des unités mobiles de plus petite capacité qui peuvent être louées par le client.

- La capacité de traitement par désorption thermique, de sols pollués, du site français de Deep Green ([www.deep-green.com](http://www.deep-green.com)) situé à Sotteville les Rouen est de 150 000 t/an. leurs critères d'acceptation fixent une teneur maximum en mercure de 20 mg/kg de matière sèche (valeur 2006, basée sur leur arrêté d'exploitation du 13/09/2005).

- GRS Valtech, filiale de Veolia, voir [www.grsvaltech.fr](http://www.grsvaltech.fr), possède sur son site de St Pierre de Chandieu, une capacité de traitement de sols pollués par désorption thermique de 80 000 t/an.
- SITA FD ([www.sitafd.fr](http://www.sitafd.fr)) propose également le recours à la désorption thermique de terres polluées sur sa plateforme multimodale de Jeandelaincourt (2 unités de 60 000 t/an de capacité)
- COLAS Environnement et Recyclage (<http://www.colas-cer.com>) dispose d'une unité mobile de désorption thermique de 15 t/h permettant un traitement sur site

Nous ignorons cependant si ces unités auraient, au prix d'adaptations, la possibilité de traiter des sols pollués en mercure pour en récupérer le mercure contenu.

L'ensemble de ces gisements exceptionnels de déchets mercuriels provenant d'opérations d'entretien ou de démantèlement des installations sont rassemblés dans le tableau suivant :

Origine du déchet	Nature dans le flux initial	Traitement	Nature dans le déchet après traitement	Devenir du déchet
Mercure liquide, suite démantèlement	Hg(0)	conditionnement	Hg(0)	Stockage « réversible »
Béton et autres matériaux de construction	Variable Hg(0) principalement	Traitement thermique (distillation, condensation)	Hg(0), récupéré Gravats traités (traces Hg(0))	Recyclage Mise en décharge
Sols pollués	Variable Hg(0) principalement	Traitement thermique (distillation, condensation) ?	Hg(0) récupéré ? Terres traitées Terres « propres »	Recyclage Mise en décharge Mise en décharge, ou retour sur site

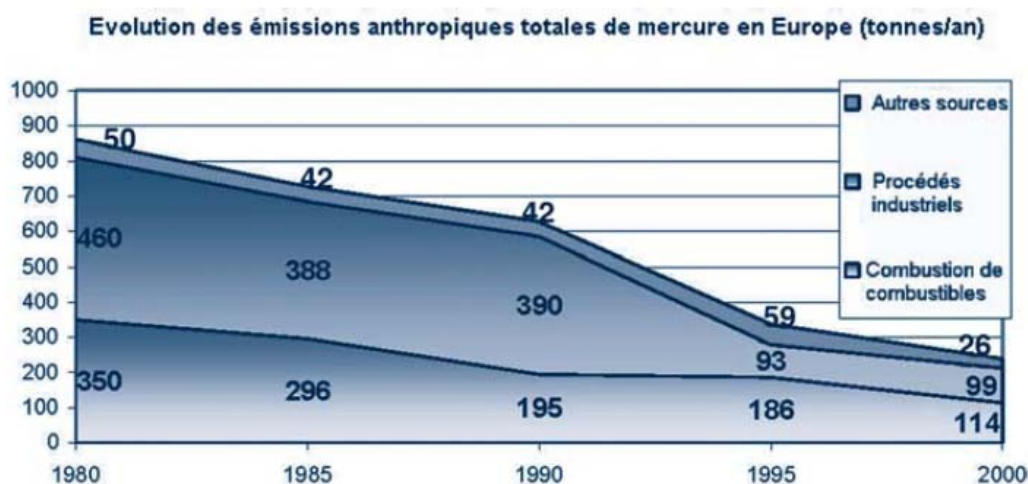
Tableau 18 : Caractéristiques des déchets mercuriels provenant d'opérations d'entretien ou de démantèlement des installations de production de chlore par électrolyse à cathode de mercure en France

L'espèce prépondérante est Hg(0)

Tout traitement de récupération de Hg(0), notamment par distillation devrait être privilégié pour éviter la dissémination et pouvoir rassembler à terme un maximum de mercure dans un stockage spécifique

**Annexe 14** : Identification des secteurs de la combustion producteurs de déchets mercuriels**Inventaire des émissions de mercure**

L'évolution des émissions anthropiques totales de mercure en Europe au cours des 20 dernières années est présenté par le Bureau Européen de l'Environnement [30] de la manière suivante :



Les émissions européennes provenant de la combustion comptent pour plus de la moitié des émissions anthropiques

Ceci tient à la combustion des charbons qui sont riches en mercure

Mais aussi la fabrication de ciment, la production secondaire d'acier, et l'élimination de déchets sont des sources d'émissions importantes qui se comparent à l'électrolyse.

TABLEAU 1 – EMISSIONS MONDIALES DE MERCURE GAZEUX TOTAL (Hg) EN 2000 EN  
PROVENANCE DE SOURCES ANTHROPIQUES (EN TONNES)<sup>22</sup>

Continent	Afrique	Asie	Australie	Europe	Amérique du sud	Amérique du nord	Total
Combustion en régime stationnaire	215	912	112	114	32	107	1492
Production de ciment	5	82		30	6		123
Production de métal non ferreux	8	87	4	15	25	25	164
Production d'acier et de saumon de fonte	1	12		13	1		27
Production de soude caustique		31	1	40	5	2	79
Production de mercure					23		23
Production d'or	178	47	8			2	235
Elimination des déchets		33		12		64	109
Autres				15		2	17
<b>Total</b>	<b>407</b>	<b>1204</b>	<b>125</b>	<b>239</b>	<b>92</b>	<b>202</b>	<b>2269</b>

Tableau 22 : Emissions mondiales de mercure gazeux total en 2000 en provenance de sources anthropiques (tonnes) – [30]

En consultant le site de l'IREP sur tous les établissements émettant du mercure on trouve un total d'environ 4 t par an [26]

On retrouve (à l'image des autres pays de l'Union) les gros contributeurs

- Combustion
- Ciment
- Sidérurgie
- Non ferreux
- Chlore
- Elimination de déchets

D'après les travaux de Lester [31], il y a 15 ans en France on avait la répartition suivante avec l'émission de 25 t de mercure par an

*Tableau 5: Rejets atmosphériques de mercure en France en 1990 (tonnes par an) (Le Touche 1992, p.18)*

Combustion charbon	4
Pétrole, Fuel	1,5
Minerai Pb	0,4
Minerai Zn	2
Pollution atmosphérique industrielle	3,7
Incinération OM	8,2-16
Total	19,8 à 27, 6

Les sources de mercure dues à la combustion examinées dans ce rapport concernent les secteurs suivants

- Incinération des Ordures Ménagères
- Sidérurgie, métallurgie et coke
- Energie
- Ciments et chaux

## Les UIOM

### Introduction

Si l'incinération qui consiste à brûler les déchets à haute température (entre 850 et 1 000°C), réduit le volume des déchets, elle ne détruit pas totalement leurs polluants, en particulier les polluants inorganiques.

Au contraire, elle les concentre dans les gaz de combustion (fumées) et, dans une moindre mesure, dans les résidus incombustibles de fond de four appelés mâchefers. Le traitement des fumées avant leur sortie dans l'atmosphère permet de récupérer en grande partie des poussières, des métaux lourds, des composés organiques et des gaz acides qu'elles contiennent. Ces éléments vont former ce qu'il est convenu d'appeler les résidus de fumées d'incinération des ordures ménagères (REFIOM), hautement toxiques et stockés en décharge de classe I.

Ainsi, même si le traitement des déchets par incinération conduit in fine au confinement en décharge de la majeure partie des polluants, une partie est disséminée dans l'environnement à travers les émissions dans l'atmosphère et les mâchefers lorsqu'ils sont valorisés.

Outre les composés organiques (PCB, dioxines et furannes), les polluants rejetés dans l'atmosphère sont nombreux : dioxyde de soufre, oxydes d'azote, acide chlorhydrique, particules de tailles variables et métaux lourds.

L'arrêté du 20 septembre 2002 relatif à l'incinération des déchets impose un traitement des fumées pour abattre les composés organiques. Le "charbon" actif est la solution la plus employée. **Ce charbon actif va par ailleurs piéger le mercure gazeux.**

Ainsi, En 2000, l'incinération a émis en Île-de-France, 1522 tonnes de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) soit un peu moins de 2 % des émissions totales, 7 000 tonnes d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) soit un peu plus de 4% des émissions totales\*\*\* et quelques 300 tonnes de particules.

Les émissions totales dues à l'incinération pour le plomb, le chrome, le cuivre, le nickel, l'arsenic, le mercure et le cadmium totalisaient en 2003, près de 8 tonnes, représentant 9 % des émissions dans l'atmosphère de la totalité de ces métaux en Île-de-France et 40 % des émissions de mercure et de cadmium.

### État des lieux avant l'arrêté du 20 septembre 2002

Techniquement dans un incinérateur on entre des OM que l'on brûle à 850°C, il sort:

- du mâchefer qui contient des produits minéraux non combustibles et des concrétions minérales formées sur les parois du four et qui se décrochent.
- Des gaz qui subissent une épuration des poussières et des volatils qu'ils contiennent.  
Il y a en gros trois cas de figure:
  - Traitement sec ou semi sec les gaz sont mis en contact avec un neutralisant en excès de la chaux ou du bicarbonate. On récupère un REFIOM qui est constitué du résidu de neutralisation et des poussières ou cendres volantes
  - Traitement semi humide: les gaz passent dans un réacteur où est atomisée une suspension de chaux. Il ressort un résidu de neutralisation séché par les gaz et les poussières ou cendres volantes
  - Traitement humide: il concerne plutôt les grosses installations. Les gaz sont épurés de leurs poussières (ou cendres volantes) et passent dans un réacteur contenant une suspension de chaux ou de carbonate. On récupère un gâteau de filtration qui contient le résidu d'épuration. La réaction étant proche de la stoechiométrie, la masse de gâteau en MS est 10 fois plus faible que la masse des résidus de neutralisation précédents

Si on se réfère à l'ouvrage de la Société Française de Santé Publique paru en 1999 [32], on peut dresser le tableau suivant pour les teneurs en mercure. Nous avons ajouté à dessein une colonne

taux de lixiviation (rapport de la fraction soluble sur le contenu total) pour avoir une idée approximative du produit de solubilité du mercure dans ces résidus :

Type de résidu	Kg/t OM	Minimum (mg/kg MS)	Médiane/moyenne (mg/kg MS)	Maximum (mg/kg MS)	Taux de lixiviation (%)	Nombre de stations
Mâchefer	250-280	< 0,05	1,03/13	111		18
Fraction soluble Lixiviat X31-210		< 0,0005	0,04/0,06	0,23	0,2 -4	15
Gâteau de filtration	2-5	536	1012/1119	2323		13
Fraction soluble Lixiviat X31-210		0,08	1,5/7,1	31	0.1-1	7
Cendre Volante	1,4-3,7	0,73	19/28	128		26
Fraction soluble Lixiviat X31-210		< 0,012	0,04/0,07	0,17	0.2	9
REFIOM SEC	30-50	8,0	36/36	76		13
Fraction soluble Lixiviat X31-210		0,03	0,15/0,31	1,0	0.4-1.3	10
REFIOM Semi-humide	30-50	5,0	11/12	22		4
Fraction soluble Lixiviat X31-210		0,01	0,08/0,14	0,50	0.7-2	5

(1) ADEME. *Etude bibliographique des rejets des différentes techniques de traitement des résidus urbains*, 1995, consultable en centre de documentation

(2) MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT - Direction de la Prévention de la Pollution et des Risques. *Etude des caractéristiques intrinsèques de certains déchets des usines d'incinération d'ordures ménagères et de déchets industriels spéciaux*, mars 1997

**Tableau 23 : Teneur en mercure dans les principaux résidus de l'incinération des déchets ménagers et dans les éluats NF X31-210 de ces résidus**

- Dans le mâchefer (250 à 280kg par t d'OM) on voit mal comment il y a du mercure sauf s'il y a eu formation d'un composé mixte stable en température. Si on prend la moyenne, cela ferait une teneur de 0.250 à 0.280 g d'Hg par t d' OM.  
 → C'est donc de toute façon une faible fraction du Hg. Le taux de lixiviation de 0,2 à 4 % témoigne d'un produit de solubilité assez élevé.  
 Le cas du mâchefer à 111 mg/kg est étonnant, cela suppose un point froid dans le four où se formerait un produit peu soluble
- En procédé humide
  - Le gâteau de filtration est très riche en mercure. Ce gâteau ne représente que 0.2 à 0.5 % des OM. cela fait de 2 à 5 g de Hg /t d'OM.
    - Cela fait des OM à forte teneur en Hg
    - Ce procédé abat apparemment assez bien le mercure
    - le produit de solubilité du composé contenant le mercure est relativement élevé
  - Les CV constituent 1.4 à 3.7 % des OM c'est-à-dire de 0.280g à .740g de Hg/t d'OM d'origine
    - Le taux d'abattage comme il se doit est faible mais pas nul
    - le produit de solubilité se compare au précédent cas

- Le procédé sec (30 à 50 Kg /t d'OM soit 3 à 5 %) c'est-à-dire de 1 à 1,8 g de Hg par t d'OM d'origine;
  - On ne peut pas conclure sur la capacité d'abattage de ce traitement mais il y a une certaine efficacité
  - le produit de solubilité se compare au précédent cas
- le procédé semi humide (30 à 50 kg par t d'OM) c'est-à-dire 0.3 à 1 g de Hg par t d'OM d'origine
  - la capacité d'abattage serait inférieure au précédent (Il est beaucoup écrit dans la littérature que la présence d'eau est néfaste.
  - le produit de solubilité se compare au précédent cas

La conclusion générale (hors addition de charbon actif):

- Les mâchefers ont peu de mercure sauf exception
- Les procédés humides sont bien dépolluants
- Les procédés sec et semi humides sont moins dépolluant en mercure, mais plus que l'on pouvait s'y attendre
- Les CV sont très peu dépolluantes

### État des lieux dans le respect de l'application de l'arrêté du 20 septembre 2002

Si on se réfère aux statistiques nationales du SVDU [27], on incinère 12 Mt d'OM dans 123 incinérateurs dont plus de 80 de plus que 6 t/h. au total 1630 t/h

Ces 12 Mt d'OM contenant en moyenne 1 à 3 g/t de mercure<sup>2</sup>, cela génère une émission de 1 à 3 x 12 t de mercure. Ce résultat est confirmé par l'OPECST dans son rapport sur les effets des métaux lourds sur la santé et l'environnement [28] faisant état de **22 tonnes de mercure** associées à l'activité des déchets.

Toutes les installations disposent à minima d'un système de dépoussiérage associé à un système de neutralisation des gaz acides.

En 2003, 68 UIOM sur 114 (c'est à dire près de 50% de la capacité d'incinération nationale) sont équipées d'un traitement des dioxines [33]

Le système majoritairement en place est l'adsorption. Trois usines sont équipées d'un système SCR de réduction sélective catalytique, mais à priori cela n'a aucune incidence.)

Cette affaire nous concerne au premier chef car **l'adsorption va aussi agir sur le mercure**

Les installations avec traitement sec, semi sec ou semi humide équipées d'un électro filtre secondaire ne fonctionnent pas il faut un filtre à manche supplémentaire avec injection de réactif.

Si elles sont équipées d'un filtre à manche secondaire on peut mettre en place un traitement par adsorption (injection d'un réactif adsorbant).

En ce qui concerne les solutions avec traitement humide respectant les paramètres poussière et acide (filtre à manche secondaire et deuxième étage), les deux solutions envisagées pour mettre aux normes ces installations sont un complément de traitement de fumées par un filtre à manche avec injection d'un réactif adsorbant (et un complément du traitement des fumées par la mise en œuvre d'un traitement SCR). Seule la première a un effet sur le mercure.

Par rapport à la situation précédent l'arrêté :

L'injection d'un réactif dans les gaz chauds va être favorable au piégeage du mercure dont la partie partant à la cheminée va facilement être maintenue en dessous de la norme à 0.05 mg/Nm<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> Cette hypothèse repose d'une part sur les résultats de la campagne nationale ADEME MODECOM menée en 1993 (3 mg(Hg)/kg d'OM) attribuant une majeure partie du mercure aux piles, et d'autre part sur la diminution de la mise sur le marché de piles au mercure constatée par l'observatoire ADEME, de 88 % entre 2000 et 2005. Des données d'analyse de REFIOM de production récente ont été demandées et devraient nous parvenir prochainement.

En revanche les REFIOM et/ou le réactif adsorbant vont être plus riche en composés mercuriels.  
Si on fait l'hypothèse d'une teneur en Hg de 1 g par tonne d'OM, que la quantité de gaz de combustion est de 5000 Nm<sup>3</sup> par tonne d'OM :

Si rien n'est fait on relargue un gaz à 0.2 mg/Nm<sup>3</sup>

Si on veut rester en dessous de 0,05 mg/Nm<sup>3</sup> :

- o < 0.25 g est émis à l'atmosphère
- o > 0.75 g est adsorbé

Ceci est à rapporter aux :

REFIOM procédé sec qui sont de 20 à 50 kg par t d'OM; donc une teneur pondérale en mercure des REFIOM de 0.00150 à 0.00375 % (soit **15 à 37,5 mg/kg**)

REFIOM procédé humide qui sont de 2 à 5 kg par t d'OM, donc une teneur pondérale en mercure des REFIOM de 0.0150 à 0.0375 % (soit **150 à 375 mg/kg**)

Ceci est à rapprocher des critères d'admission en centre de classe 1 :

- 2 mg/kg de fraction lixiviable (0.0002 %) à comparer avec les données présentées plus haut en lixiviation,

- 100 mg/kg de teneur maximale admissible (0.01%) selon les critères de la charte FNADE [25]

→ Il faudrait regarder de plus près la teneur en mercure des produits mis en CET et la nature du mercure dans ces déchets

La température et le temps de séjour dans le filtre à manche vont être très importants pour le rendement d'épuration du mercure sous forme vapeur.

A basse température, la  $p_{\text{sat}}$  est très faible.

à 20°C 0.0013 mm de Hg,

à 100°C 0.0027mm de Hg

Il faut monter haut en température pour avoir une pression partielle élevée

A 200°C 0.17mm Hg

A 300°C 220mm de Hg

A 340°C 500 mm Hg

Nous donnons un exemple en annexe 8 sur l'installation de TIRU de Ivry

### Inventaire des déchets

Pour connaître la quantité de mercure qui entre dans les déchets il faut prendre les stations une à une. Nos premiers essais ayant été infructueux nous avons pris les principaux déchets de la classe 19 01 xx\* dans les statistiques du RFEP

Code déchet	type	2004 en t/an	2003 en t/an
190105*	Quantité produite de Gâteau de filtration provenant de l'épuration des fumées	43 090	12 778
190107*	Quantité produite de Déchets secs de l'épuration des fumées	113 646	50138
190110*	Quantité produite de Charbon actif usé de l'épuration des gaz de fumées	61.4	49.3
190113*	Quantité produite de Cendres volantes contenant des substances dangereuses	123 642	89 772
<b>Somme</b>		<b>280 439</b>	<b>152 737</b>

On trouve au total de 150 à 300 000 t de déchets dans les proportions telles qu'elles sont décrites dans le paragraphe 6.2.2.2

Par contre il est intéressant de noter que, comme indiqué dans le paragraphe 6.2.2.3, la quantité de charbon actif usé tend à augmenter



**Conclusion:**

Si on se réfère aux statistiques nationales du SVDU [27], on incinère 12 Mt d'OM dans 123 incinérateurs dont plus de 80 de plus que 6 t/h. au total 1630 t/h  
Il part dans l'air environ 2 t de mercure selon les déclarations à l'IREP (annexe 9)

Ces 12 Mt de d'OM contenant en moyenne 1 à 3 g/t de mercure. Cela génère une émission de 1 à 3 x 12 tonnes de mercure. Ce calcul est confirmé par le rapport de l'OPECST [28] qui fait état de **22T de mercure**.

Toutes les installations disposent à minima d'un système de dépoussiérage associé à un système de gaz acide.

En 2003 68 UIOM sur 114 (c'est à dire près de 50% de la capacité d'incinération nationale) sont équipées d'un traitement des dioxines [33]

Le système majoritairement en place est l'adsorption qui est également un mode de traitement des rejets de mercure (3 UIOM sont équipés d'un système SCR de réduction catalytique sélective).

Les installations avec traitement sec, semi sec ou semi humide équipées d'un électro filtre secondaire seront équipées d'un filtre à manche secondaire où on peut mettre en place un traitement des Dioxines par adsorption (injection d'un réactif adsorbant) et un traitement SCR valable aussi pour les NOx.

En ce qui concerne les solutions avec traitement humide respectant les paramètres poussière et acide Pour tenir les normes dioxines il faudra un complément de traitement de fumées par un filtre à manche avec injection d'un réactif adsorbant et/ou par la mise en œuvre d'un traitement SCR.

Dans ces incinérateurs, compte tenu de la température de combustion, le mercure sera sous forme Hg° ou HgCl<sub>2</sub> vapeur. [34]

Si le flux est traité de façon adéquat par un adsorbant adéquat charbon actif tel quel ou traité avec le Soufre ou un sulfure), le gaz va être piégé dans cet adsorbant à 50-90%.

Par contre si on fait passer les gaz dans un traitement humide on piégera les sels mercuriques dans le gâteau et l'eau mère va contenir du mercure.

Aujourd'hui, on retrouve les déchets classiques des UIOM :

- Quantité produite de Gâteau de filtration provenant de l'épuration des fumées (190105\*) en t/an de l'ordre de **15 à 50 000**
- Quantité produite de Déchets secs de l'épuration des fumées (190107\*) en t/an de **50 à 120 000**
- Quantité produite de Cendres volantes contenant des substances dangereuses (190113\*) en t/an de **90 à 130 000**

## **Sidérurgie, métallurgie et coke**

Cette activité selon les statistiques européennes serait à la base de 13 t de mercure émises à l'atmosphère

En France, selon les statistiques de l'IREP (Annexe 10) elle serait plutôt autour de 1 tonne.

Les non ferreux étant surtout l'aluminium qui fonctionne par électrolyse (à priori d'origine nucléaire ou hydraulique), nous allons nous concentrer sur la sidérurgie.

### **La sidérurgie**

#### **Une activité consommatrice d'énergie**

**La sidérurgie utilise 20 % de l'énergie consommée dans l'industrie manufacturière française, avec 9,5 millions de tonnes équivalent-pétrole (tep) en 1999. Les usines sidérurgiques consomment surtout des combustibles minéraux solides (64 %) avec le charbon et le coke de houille. Elles consomment également de l'électricité (28 %) et du gaz naturel (7 %). Elles consomment ainsi 84 % du charbon de l'industrie manufacturière et 11 % de l'électricité.**

**Le charbon est transformé en coke dans les cokeries intégrées et enfourné avec le minerai de fer dans les hauts-fourneaux. Les gaz de hauts-fourneaux sont récupérés pour produire de l'électricité. La fabrication d'une tonne d'acier par la filière fonte intégrée nécessite 0,5 tep d'énergie comprenant 0,75 t de charbon et 0,3 MWh d'électricité. Depuis de nombreuses années, les sidérurgistes réalisent d'importants efforts d'investissement pour maîtriser les dépenses d'énergie et réduire les émissions polluantes.**

[35]

**La France, troisième producteur européen d'acier**, a produit près de 21 millions de tonnes d'acier en 2000.

**La production française de fonte brute s'élève à 13,6 millions de tonnes en 2000 ; elle est destinée principalement aux aciéries.** Elle se concentre sur trois usines installées « sur l'eau » à Dunkerque, à Fos et à Florange en Lorraine sur la Moselle canalisée. Grâce aux capacités accrues du transport maritime, cette situation géographique facilite l'importation de matières premières pondéreuses et l'exportation des produits finis.

La production française d'*acier brut* provient, à 60 %, des trois grandes aciéries à oxygène purifiant la fonte liquide provenant des hauts-fourneaux.

Les vingt six aciéries électriques utilisant des ferrailles recyclées contribuent pour les 40 % restants à cette production. Le développement de la récupération des ferrailles en France, l'épuisement des mines de fer et de charbon et les réductions de consommations d'énergie favorisent l'expansion de la filière électrique aux dépens de la filière fonte/aciérie à oxygène.

La teneur en Hg du charbon va évidemment dépendre du charbon. Le mot « charbon » recouvre une gamme de produits allant du lignite à l'antracite en passant par les schistes bitumineux.

La teneur moyenne du charbon aux USA est de 0,17 ppm +/- 0,10 (0,17 g/t)

Si on produit 14 millions de t d'acier par la voie traditionnelle, et que l'on consomme 0,75 t de charbon par tonne d'acier, cela fait 11 millions de t de charbon soit **1,7 t de Hg**.

Ce chiffre est à rapprocher des **émissions** déclarées de 0,5 à 1 t d'Hg de l'IREP. En effet, soit notre évaluation est juste et on ne peut pas dire que le taux d'abattement est élevé, soit elle est sous estimée et il n'en reste pas moins que c'est une activité polluante.

Sachant que 12 kg de charbon produisent 100 Nm<sup>3</sup> de gaz (12 g pour 100 litres de gaz : CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>)

→ 12 t de charbon produisent 100 000 Nm<sup>3</sup>

→ La teneur potentielle émise dans les gaz est **0.02 mg/Nm<sup>3</sup>**

→ La production d'Hg du fait de cette activité est assez faible en France

## Etat des lieux

Selon la Circulaire du 13 juillet 2004 relative aux Installations classées : Stratégie de maîtrise et de réduction des émissions atmosphériques toxiques pour la santé, cette industrie et notamment les chapitres suivants sont en évaluation pour abaisser les émissions :

- Les installations de combustion notamment celles qui brûlent des combustibles solides ou liquide,
- L'industrie des métaux non ferreux,
- L'industrie sidérurgique.

Dans le cadre de cette circulaire, et dans le cas particulier du mercure, les objectifs de réduction sont les suivants :

Pour les installations de combustion (secteurs qui disposent des données les plus fiables qui restent à consolider par les campagnes de mesures à l'émission), l'ensemble des mesures à mettre en œuvre au titre de l'arrêté ministériel du 30 juillet 2003 permet **de fixer un objectif de réduction de 25 % des émissions de mercure des Grandes Installations de Combustion en 2010.**

Concernant les autres secteurs industriels les objectifs de réduction pour les émissions de mercure dans l'air seront fixés au plus tard en 2006 au vu des résultats des campagnes de mesure à l'émission et des propositions formulées par les exploitants des installations concernés.

## Déchets du secteur de la production d'énergie

D'après Lester [31], la teneur en mercure des combustibles fossiles peut être estimée de la manière suivante :

**4.3.3 Charbon et énergie fossile**

Le taux moyen de mercure dans les produits fossiles est indiqué ci-après (valeurs les plus fréquentes) (Ternisien 1974, p.29):

- dans le charbon: 100-1000 ppb soit 0,1 à 1 mg par kilo
- dans le pétrole brut: 60-90 ppb soit 0,06 à 0,09 mg/kilo
- bitumes, asphaltes: 2 à 900 ppm soit 2 à 900 mg/kilo

Il faut ensuite affiner ce taux en tenant compte de la provenance des énergies fossiles consommées. Ainsi, la France importait au début des années 1990 2/3 de son charbon, celui-ci ayant une teneur moyenne de 0,2g de Hg par tonne de charbon. Le charbon français, le 1/3 restant, avait une teneur plus faible de l'ordre de 0,1g Hg par tonne. On peut donc estimer la quantité de mercure rejetée dans l'atmosphère à partir de la combustion du charbon à 4 tonnes par an (Le Touche 1992, p.13). A l'heure actuelle, la France n'exploite plus de mines de charbon et importe 100% de sa consommation. De même la combustion de 10 millions de tonnes de fuel lourd conduit à une émission de 1,5 t de Hg par an.

En ce qui concerne les centrales thermiques en France, sur les 28 installations d'EDF, 14 sont au charbon, 7 au fuel et 7 au gaz

Des projets sont en cours pour mettre en place des turbines à gaz.

Selon les statistiques de l'IREP (annexe 11), ces centrales émettraient environ 1 t de mercure

En 1999 on utilisait 11 Mt de charbon pour la production d'énergie, cela correspond à 1,7 tonnes de mercure

Il y a donc de toute évidence 1 t de mercure dans des déchets

Pourtant d'après nos premiers calculs, on retrouve une émission inférieure à 0.05mg /Nm<sup>3</sup> sans traitement des fumées

Si on compare avec les teneurs déclarées au Havre

Emission de :

84 kg de mercure par an

3 150 000 000 kg de CO<sub>2</sub> soit en Nm<sup>3</sup>: 1 603 636 363,64 = (3 150 000 000\*22.4)/(0.044\*1000)

Soit en gaz de combustion 5 fois plus soit: 8 018 181 818,18 Nm<sup>3</sup>

On trouve en sortie une teneur de 0.01 mg/Nm<sup>3</sup>

Apparemment cela va être du même ordre de grandeur pour la combustion des fuels lourds.

→ Nous sommes face à un double paradoxe:

- la combustion du charbon est le plus gros contributeur à la production de mercure malgré la faible teneur en mercure des gaz.
- En France ce n'est pas un réel problème dans la mesure où 5% de l'électricité seulement relève de la combustion de combustibles fossiles

Le document de référence de la Commission Européenne sur les meilleures techniques disponibles pour les grandes installations de combustion fait état des taux suivants de captage du mercure [36] :

Only Hg and Se are at least partly present in the vapour phase. Mercury has a high vapour pressure at the typical control device operating temperatures, and its collection by particulate matter control devices, is highly variable. For ESPs or FFs operated in combination with FGD techniques, such as wet limestone scrubbers, spray dryer scrubbers or dry sorbent injection, an average removal rate of Hg is 75 % (50 % in ESP and 50 % in FGD) and 90 % in the additional presence of a high dust SCR can be obtained.

Les extraits suivants du document de référence sur les meilleures technologies disponibles précisent en détail, les moyens de réduction des émissions de mercure des grandes installations de combustion. [36]

### 3.6.1.2 Flue-gas treatment technologies to reduce mercury emissions

Most metals have sufficiently low vapour pressures at typical air pollution control device operating temperatures that condensation onto particulate matter is possible. Mercury, on the other hand, has a high vapour pressure at typical control device operating temperatures, and collection by particulate matter control devices is highly variable. The most important factors affecting mercury control on utility boilers include the flue-gas volume, flue-gas temperature and chloride content, the mercury concentration and the chemical form of the mercury being emitted. The chemical species of mercury emitted from utility boilers vary significantly from one plant to another. Removal effectiveness depends on the species of mercury present.

Factors that enhance mercury control are low temperatures in the control device system (less than 150 °C), the presence of an effective mercury sorbent and the application of a method to collect the sorbent. In general, high levels of carbon in the fly ash enhance mercury sorption onto particulate matter, which is subsequently removed by the particulate matter control device. Additionally, the presence of hydrogen chloride (HCl) in the flue-gas stream can result in the formation of mercury chloride, which is readily adsorbed onto carbon-containing particulate matter. Conversely, sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>) in flue-gas can act as a reducing agent to convert oxidised mercury to elemental mercury, which is more difficult to collect.

Control technologies designed for controlling pollutants other than mercury (e.g. acid gases and particulate matter) vary in their mercury-removal capability, but generally can achieve reductions no greater than 50 % (except for high removal efficiencies for mercury chloride by wet scrubbers).

Carbon filter beds have been used successfully in Germany for mercury control on utility boilers and municipal waste incinerators. Injection of activated carbon into the flue-gas has been applied for a LCP co-combusting sewage sludge where mercury reductions of at least 85 per cent have been achieved. The addition of activated carbon to utility flue-gas for mercury control increase the amount of particulate matter requiring disposal [168, US EPA, 1997].

### 3.6.2 Reduction of metal emissions in particulate control systems

Electrostatic precipitators and fabric filters are commonly used to remove particulate matter from flue-gases generated by combustion plants burning solid or liquid fuels. These systems can operate with an overall efficiency of >99.9 %. However, the removal efficiency is generally lower in the smaller particle size range, i.e. the size range in which particles enriched with metal elements might be found.

Fabric filters have a similar overall particulate removal efficiency to ESPs (i.e. greater than 99.9 %) but are better at controlling fine particulate matter and less sensitive to particulate loading and fly ash characteristics. The collection efficiency may be increased further still by using flue-gas conditioning with small amounts of additives added to the gas flow upstream of the filters.

Some elements may remain in the gas phase until the flue-gases have cooled sufficiently for condensation to occur. By the time flue-gases encounter the fabric filter, they have cooled sufficiently to allow also some condensation of Hg, similar to cold-side ESP. Some estimates report that an average Hg removal efficiency of about 40 % can be achieved for power stations fitted with fabric filter systems. The Hg removal efficiency depends strongly on the fuel properties (e.g. Cl).

### 3.6.3 Reduction of metal emissions in FGD systems

**Wet scrubber FGD systems** are an effective method for reducing emissions of certain metals. This is mostly because the flue-gas temperature is reduced to about 50 – 60 °C by passing through the absorber, which allows many of the more volatile metals to condense from the vapour phase, and allows them to be removed from the flue-gas. The condensed metals are then mainly transferred to the waste water from the wet FGD system.

Various studies have given removal efficiencies from the flue-gas of 30 – 50 % for Hg and 60 - 75 % for Se. However, the lime used in some systems may be an important source of As, Cd, Pb, and Zn, and so the concentrations of these elements can even increase downstream of the FGD. Emissions from the scrubber depend on the specific process and operating conditions.

An average Hg removal efficiency of 96.6 % was achieved for instance by adding sodium hypochlorite additives to the flue-gas from a waste incinerator in Japan. Sodium hypochlorite stabilises Hg in the flue-gas, allowing it to be captured in the scrubber water. The Hg can then be removed from the waste water stream using reduction, volatilisation, condensation and Hg separation processes.

The overall removal of Hg in various **spray dry systems** varies from about 35 – 85 %. Those systems configured with a particulate removal system before a spray dry scrubber, have high metal retention because a large proportion of these elements (including volatile species) are removed before the FGD unit. Highest particulate removal efficiencies, especially for fine particles, are achieved by spray dry systems fitted with downstream fabric filters. These systems may also be expected to achieve the highest metal removal efficiencies. Those plants fitted with particulate removal systems before the spray dry scrubber had Hg removal efficiencies up to 70 % already before entering the FGD unit.

Activated carbon technology has been applied in the US to increase Hg removal in spray dry scrubber/ESP systems. Tests indicate an increase in Hg removal efficiency from 27 to 78 % at an outlet temperature of 140 °C, and from 66 to 86 % at an outlet temperature of 110 °C. Similar improvements were also noted for spray dry scrubber/fabric filter systems, with an improvement in Hg removal from 69 % without additives to 91 – 95 % with additives. This technology is currently being used at a waste incinerator in Switzerland.

It is also possible to reduce Hg emissions using additives in other FGD systems, such as dry injection systems. With regard to the additive, Sorbalit may be added for instance. This is a sorbent that is composed of calcium hydroxide and various other organic and inorganic constituents.

**Activated carbon or coke** filter systems have been developed which can be used to remove metals such as Cd, Hg, and Pb from flue-gases. Information can be found in [33, Ciemat, 2000] regarding a lignite coke filter and catalyst system which, in addition to acid gas removal, adsorbs metal elements. Tests carried out at a pilot scale system, fitted to a municipal waste incinerator, indicate that virtually all the Hg is removed from the flue-gases by the lignite coke material.

Experimental tests show that a reduction in the concentration of metallic Hg is obtained when activated carbon is added to the flue-gas stream. The carbon collected downstream in a fabric filter contained 40 – 60 ppm Hg, which corresponded to between 13 and 20 % of the Hg in the flue-gas.

The removal of Hg vapour from flue-gases using **sulphur-impregnated adsorbents** has been studied using packed beds. The experimental results have shown that the impregnation of active alumina and zeolite by sulphur increases the adsorption capacity, by several orders of magnitude. Although the sorbents have a high Hg adsorption capacity, they are unable to remove all the Hg (as they already have an outlet concentration greater than zero for gases passing through the filters, even at the beginning of gas breakthrough). Very low Hg concentrations in the flue-gases may be achieved using a bed of sulphur-impregnated active alumina and zeolite adsorbents followed by a second bed of sulphur-impregnated active carbon adsorbents.

A system is available for Hg removal that uses a **selenium impregnated filter** which may be retrofitted to existing exhaust ducting after scrubbers. The filter relies on the strong affinity of Hg to Se, with which it combines to form mercury selenide (HgSe), a highly stable compound. Spent filters are returned to the manufacturer for recharging.

In future, these new systems for removing metal elements could be an important method of reducing metal emissions. However, at present most processes are not at a commercial stage or seem more appropriate for controlling emissions from waste incinerators. Additional research is required to assess the application of such systems to large combustion plants.

## Déchets de l'industrie du ciment et de la chaux

En se référant à la publication de l'IREP (annexe 12) on constate une émission de l'ordre de 300 à 500 kg/an de mercure dans l'air.

Le principal contributeur va être le clinker dont les données sont résumées dans le tableau suivant tiré de la référence [37]

	mg/Nm <sup>3</sup>	kg/tonne de clinker	tonnes/an
NO <sub>x</sub> (en NO <sub>2</sub> )	< 200–3 000	< 0.4-6	400-6 000
SO <sub>2</sub>	< 10–3 500	< 0.02-7	< 20-7 000
Poussières	5–200	0.01-0.4	10-400
CO	500–2 000	1-4	1 000-4 000
CO <sub>2</sub>	400-520 g/Nm <sup>3</sup>	800-1 040	0.8-1.04 million
COT	5-500	0.01–1	10-1 000
HF	< 0.4-5	< 0.8-10 g/t	< 0.8-10
HCl	< 1-25	< 2-50 g/t	< 2-50
PCDD/F	< 0.1-0.5 ng/Nm <sup>3</sup>	< 200-1 000 ng/t	< 0.2-1 g/an
<u>Métaux :</u>			
Σ (Hg, Cd, Tl)	0.01-0.3 (surtout Hg)	20-600 mg/t	20-600 kg/an
Σ (As, Co, Ni, Se, Te)	0.001-0.1	2-200 mg/t	2-200 kg/an
à (Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, V, Sn, Zn)	0.005-0.3	10-600 mg/t	10-600 kg/an
Note : Ces chiffres sont donnés pour 2 000 m <sup>3</sup> de gaz/tonne de clinker et pour une production de 1 million de tonnes clinker/an. Les plages d'émission sont des moyennes annuelles et sont des valeurs indicatives obtenues en utilisant différentes techniques de mesure. La teneur en O <sub>2</sub> est normalement de 10 %.			

Tableau 24 : Plages d'émissions des fours à ciment en Europe

L'autorisation de l'utilisation de "combustibles de substitution" (pneus, farines animales, huiles usagées, etc.) ramène les cimentiers aux obligations des traités de déchets.

Le mercure va venir du combustible et pour cela on est ramené aux cas des centrales thermiques, mais peut aussi venir de la matière première, et des combustibles annexes.

Selon la valeur de l'émission de mercure en sortie, le cimentier devra prévoir (ou non) une installation d'abattement du Hg en sortie. La méthode recommandée est l'utilisation de charbon actif.

Sur la base du tableau précédent, en France, cette industrie, pour une production de 20 Mt de clinker, pourrait être à l'origine de 400 kg à 12 000 kg de mercure!

En se ramenant à la norme de 0.05 mg/Nm<sup>3</sup>, on peut émettre 2000 kg de mercure.

Nous avons vérifié sur le cas de Lafarge ciments Saint Pierre la cour qu'en sortie on avait environ 0.03 mg/Nm<sup>3</sup>



En revanche nous n'avons trouvé aucune trace de l'existence de déchets contenant du mercure ou des métaux lourds sur charbon actif.

Dans le cas de la chaux où le seul traitement est celui des poussières l'émission de mercure ne semble pas être prise en compte.